

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202491635** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.08.08**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.11.29**

(51) Int. Cl. **C22B 3/08** (2006.01)  
**C22B 3/10** (2006.01)  
**C22B 3/44** (2006.01)  
**C22B 11/00** (2006.01)  
**C22B 15/00** (2006.01)  
**C22B 3/00** (2006.01)

---

**(54) ПОВЫШЕНИЕ ЦЕННОСТИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

---

(31) **2118901.4**

(32) **2021.12.23**

(33) **GB**

(86) **PCT/IB2022/061519**

(87) **WO 2023/119017 2023.06.29**

(71) Заявитель:

**ЛАЙФЗОН ЛТД (GB)**

(72) Изобретатель:

**Лидделл Кит Стюарт (GB), Адамс  
Майкл Дэвид (TH)**

(74) Представитель:

**Котлов Д.В., Яшмолкина М.Л.,  
Лазебная Е.А. (RU)**

(57) В настоящем изобретении описывается гидрометаллургический процесс извлечения и восстановления ценных металлов, содержащихся в металлоносных минералах, включая руды, концентраты и другие материалы, и получения полезных побочных продуктов, включая серу, кальций, кислород, углерод и водород. При этом процесс включает в себя использование генератора водорода, например установки для электролиза воды, установки для пиролиза углеводородов или установки риформинга, для получения водорода и, необязательно, углерода и кислорода, интегрированного в единый контур, превращающий загрязняющие вещества (CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>), которые были бы выброшены в результате обычного пирометаллургического процесса, в полезные побочные продукты.

**A1**

**202491635**

**202491635**

**A1**

## **ПОВЫШЕНИЕ ЦЕННОСТИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

### **ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Настоящее изобретение относится к гидрометаллургическому процессу извлечения и восстановления ценных металлов, содержащихся в металлонесных минералах, включая руды, концентраты и другие материалы, и получения полезных побочных продуктов, включая серу, кальций, кислород, углерод и водород. При этом процесс включает в себя использование генератора водорода, например, установки для электролиза воды, установки для пиролиза углеводородов или установки риформинга, для получения водорода, и, небязательно, углерода и кислорода, интегрированного в единый контур, превращающий загрязняющие вещества ( $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ), которые были бы выброшены в результате обычного пирометаллургического процесса, в полезные побочные продукты. Кроме того, богатые железом отходы процесса превращаются в «зеленую сталь» или ее прекурсор. В частности, указанный процесс может быть интегрирован в один или несколько существующих процессов извлечения ценных элементов. В другом возможном варианте осуществления изобретения в процесс может быть включено использование установки для электролиза солевого раствора с целью получения таких реактивов, как хлор, натрия гипохлорит, натрия хлорат, хлористоводородная кислота или каустическая сода, либо их аналогов, содержащих другие галогены или щелочные металлы, для использования на стадиях выщелачивания и/или в процессах извлечения металлов, или таких, которые могут быть извлечены для продажи.

### **ПРЕДПОСЫЛКИ К СОЗДАНИЮ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Сырье, содержащее множество ценных металлов или других товарных материалов, представляет собой металлургическую и экологическую проблему в плане извлечения и разделения таких ценных элементов для получения целесообразных с коммерческой точки зрения продуктов с помощью

традиционных методов переработки, основанных на пирометаллургии, поскольку они, как правило, являются источниками нежелательных или загрязняющих выбросов. Как правило, это относится к сырью, содержащему ценные металлы, такие как металлы платиновой группы (МПГ), золото или серебро, а также другие ценные цветные и редкие металлы, такие как никель, кобальт, медь, литий, редкоземельные элементы (РЗЭ), иттрий и скандий, а также уран, торий, марганец, цинк, кадмий, молибден, титан, олово и другие микроэлементы, такие как ванадий, германий и галлий.

Было бы полезно, если бы можно было разработать альтернативные гидрометаллургические процессы для извлечения и восстановления таких ценных металлов и других ценных побочных продуктов, содержащих такие элементы, как сера, кальций, углерод, кислород и водород, которые могли бы одновременно снижать или устранять загрязняющие выбросы и отходы, и/или использоваться в качестве элементов, повторно используемых в гидрометаллургических процессах, тем самым повышая коммерческую целесообразность и улучшая воздействие на окружающую среду таких процессов извлечения и восстановления.

### **КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Согласно первому варианту осуществления изобретения предлагается гидрометаллургический процесс с целью извлечения и восстановления из исходного материала или смеси исходных материалов одного или нескольких ценных металлов или элементов, содержащих или состоящих из: драгоценных металлов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из металлов платиновой группы (МПГ), т.е. платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия, золота и серебра; не драгоценных металлов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из алюминия, меди, свинца, никеля, кобальта, олова, вольфрама, цинка, кадмия и марганца, но в особенности из никеля, кобальта, меди и цинка; и, необязательно, редких элементов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из редкоземельных элементов, лития, германия, галлия, индия, скандия и других номинально

ценных металлов, которые могут заслуживать извлечения, включая уран, торий, молибден и ванадий.

при этом богатые железом отходы в исходном сырье превращаются в «зеленую сталь» или ее прекурсор (14), и

при этом загрязняющие вещества ( $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ), выделяющиеся в ходе гидрометаллургического процесса, превращаются в побочные продукты, идущие на продажу, используются в качестве исходных материалов в последующих технологических процессах или повторно используются в гидрометаллургическом процессе, включающем в себя или состоящем из следующих стадий:

- (i) получение водорода и, необязательно, продуктов, содержащих углерод и/или кислород, с использованием генератора водорода (12), в том числе с помощью электролиза воды или пиролиза углеводородов, или риформинга, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии или отходов;
- (ii) выщелачивание (18) исходного материала или смеси исходных материалов (16), отобранных из группы, содержащей или состоящей из сульфидной или другой концентрированной руды, оксидной или латеритной руды, остатка от выщелачивания или предварительно кондиционированного остатка от выщелачивания, или любого их сочетания, под давлением и/или в атмосферных условиях и окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях с образованием суспензии (20), содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе (24), и твердого остатка от выщелачивания (26), содержащего ценные металлы и другие ценные элементы, в частности, когда исходный материал или смесь исходных материалов (16) представляет собой концентрат минеральных сульфидов, выщелачивание исходного материала или смеси (16) под давлением или атмосферным окислением (18) с образованием суспензии (20), содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе (24), и остатка от выщелачивания (26), содержащего ценные металлы и другие ценные элементы;
- (iii) выделение (22) твердого остатка от выщелачивания (26) из раствора (24) в выщелачивающей суспензии (20) с помощью фильтрации,

- сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размеру, гравитационного разделения, электростатического разделения или других стандартных физических методов разделения;
- (iv) нейтрализация и очистка **(28)**, путем добавления известняка и, необязательно, воздуха, обогащенного кислородом, полученным путем электролиза **(12)**, отделенного раствора **(24)** с образованием при этом суспензии, содержащей твердые продукты гипса **(30)** и железа оксида **(32)**, и выделяющей углерода диоксид;
  - (v) необязательно, улавливание высвобождающегося углерода диоксида, образующегося на стадии нейтрализации и очистки **(28)**, с возможным дальнейшим использованием газопоглотителей, в том числе аминов;
  - (vi) отделение **(34)** твердых продуктов гипса **(30)** и железа оксида **(32)** друг от друга и от остальных очищенных металлов с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, электростатического разделения, либо других стандартных методов разделения **(36)**;
  - (vii) извлечение **(38)** очищенных металлов **(36)** после разделения, в том числе методами экстракции растворителем, ионного обмена, адсорбции, осаждения, цементации, электролитического выделения или восстановления **(40)**;
  - (viii) необязательно, реакция **(42)** углерода диоксида, образующегося или улавливаемого, в том числе с помощью газопоглотителей, на стадии нейтрализации и очистки **(28)**, с водородом, вырабатываемым генератором водорода **(12)**, с образованием метанола **(44)** для продажи, хранения или повторного использования на стадии (i), в том числе с помощью процесса, описанного в патентной публикации США № US20170166503A1, или других известных процессов;
  - (ix) необязательно, в качестве альтернативы или дополнения, использование углерода диоксида, образующегося или улавливаемого, в том числе с использованием газопоглотителей, на стадии нейтрализации и очистки **(28)**, в системе производства водорослей **(46)**;
  - (x) извлечение оставшегося железа оксида **(32)** из твердого остатка от выщелачивания **(26)** на стадии (iii), в том числе, необязательно, путем термической обработки **(54)** твердого остатка от выщелачивания **(26)** в

восстанавливающих, нейтральных или окисляющих условиях с образованием термически обработанного остатка после прокаливания с последующим дополнительным отделением (48) твердого железа оксида (32) от остатка после прокаливания с использованием методов фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, разделения частиц по размерам, гравитационного разделения магнитного или электростатического разделения, либо других стандартных методов разделения, при котором остается кремнийсодержащий осадок (50), необязательно, содержащий ценные металлы и другие элементы, для дальнейшей очистки;

- (xi) реакция (52) отделенных продуктов железа оксида (32) со стадии (vi) и стадии (x), в том числе путем электролиза расплавленной соли (например, аналогичного описанному в патенте США № US8764962B2), с получением кислорода или, в качестве альтернативы, путем восстановления водородом с использованием водорода, вырабатываемого генератором водорода (12), с получением железа прямого восстановления (ЖПВ) или губчатого железа, с образованием при этом «зеленой стали» или ее прекурсора (14) и, необязательно, кислорода, в зависимости от используемого процесса производства «зеленой стали» или ее прекурсора; а также,
- (xii) необязательно, улавливание высвобождаемого кислорода при производстве на стадии (xi) с целью его повторного использования в гидрометаллургическом процессе.

Кислород, полученный путем электролиза воды (12) при использовании на стадии (i) и/или при образовании на стадии восстановления железа (xi), может быть использован на стадии (ii).

На стадии (vii) восстановление (40) может проводиться с использованием водорода, полученного из стадии выработки водорода (12).

В частности, на стадии (viii) метанол может возвращаться на стадию выработки водорода (i) с целью получения углерода, в том числе для переработки с получением стабильного товарного побочного продукта, например, углеродной

сажи, графита, графена или углеродных нанотрубок, а также водорода и кислорода для использования в гидрометаллургических процессах.

На стадии (xi) процесс реакции может включать в себя использование возобновляемых источников энергии для производства «зеленой стали» или ее прекурсора.

На стадии (ii), в случае, когда в твердом остатке (26) содержится значительное количество ярозита или железа сульфата основного, суспензия выщелачивания (20) дополнительно подвергается стадии кондиционирования для выщелачивания сульфатов железа в раствор.

Необязательно, стадия (iv) может дополнительно включать в себя стадию частичного восстановления суспензии с использованием водорода, выработанного генератором водорода (12), или другого восстановителя, с образованием одной или нескольких магнитных фаз железа, которые могут быть отделены от гипса (30) путем магнитной сепарации.

В случае, если очищенным металлом (36) является медь, извлечение (38) очищенных металлов (36) со стадии (vii) может осуществляться между стадией (iii) и стадией (iv), а не после стадии (iv).

Необязательно, за стадией (iv) может следовать стадия вторичной нейтрализации путем добавления известняка и/или гашеной или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс. Для отделения гипса от осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов могут использоваться методы фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, магнитного, электростатического разделения или другие стандартные методы разделения. В качестве альтернативы описанной стадии вторичной нейтрализации, в частности, для отделения никеля, осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипсовая суспензия или разделенные твердый осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс подвергаются окислительному

выщелачиванию серной кислотой с получением гипса и марганца для утилизации или извлечения любым из методов на стадии (viii), никеля для извлечения любым из методов на стадии (viii) и кобальта, который может быть повторно извлечен на последующей стадии выщелачивания.

После описанной выше стадии разделения гипс может быть подвергнут промывке серной кислотой с последующим возвращением на стадию (viii) с целью извлечения осевших в гипсе никеля и кобальта, и получения гипсового продукта для утилизации или продажи. Серная кислота может быть свежей, или, необязательно, возвращенной для повторного использования из разделенного раствора (24) до стадии нейтрализации (iv), либо возвращенной для повторного использования из других потоков серной кислоты в процессе, описанном в настоящем изобретении.

Осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов после стадии разделения может быть подвергнут повторному выщелачиванию серной кислотой с получением раствора, содержащего сульфаты никеля и кобальта, а также железа оксида гидрат, содержащий примесные металлы, включая марганец, с целью утилизации или перехода на стадию (viii). Серная кислота может быть свежей или электролитом, возвращенным для повторного использования со стадии электролитического выделения никеля, либо возвращенной для повторного использования из других потоков серной кислоты в процессе, описанном в настоящем изобретении.

В зависимости от используемых исходных материалов в указанный выше процесс, описанный в настоящем изобретении, могут быть добавлены дополнительные стадии. Например, более конкретно:

в случае, когда сырьем является концентрат сульфидов меди, золота и серебра, процесс может заключаться в:

- а) проведении стадий (i)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), но с извлечением меди на стадии (vii) между стадиями (iii) и (iv), а не после стадии (iv), а также, необязательно, в проведении дополнительной стадии термической обработки (54)

отделенного остатка от выщелачивания (**26**) под давлением или атмосферным окислением (**18**) после стадии (iii) с целью испарения любых углеродистых минералов, возможного улавливания CO<sub>2</sub>, образующегося при термической обработке (**54**), с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (v) и возможного извлечения остаточной серы путем сублимации и конденсации;

- b) повторении стадий (ii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), но с использованием неокислительного выщелачивания с помощью HCl на стадии (ii) с получением богатого золотом кремнийсодержащего остатка после повторной стадии (x) и извлечением металлического серебра на повторной стадии (vii), при этом на стадии разделения (vi) (**34**) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт (**30**) осаждается с целью извлечения, а металлическое серебро (**36**) отделяется адсорбцией или другим методом и извлекается (**38**) электролизом или восстановлением (**40**), необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода (**12**) на стадии (i), или, как еще один вариант, электролизом солевого раствора (**56**);
- c) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом кремнийсодержащего остатка со стадии (b) с помощью HCl на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива для выщелачивания, полученного с помощью генератора водорода (**12**) на стадии (i) или, необязательно, электролиза солевого раствора (**56**) с последующим повторением стадий (iii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), при этом на стадии разделения (vi) (**34**) к очищенным металлам добавляется серная кислота (**36**) для удаления кальция, а

хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт **(30)** осаждается с целью извлечения, а металлическое золото отделяется адсорбцией или другим методом и извлекается электролизом или восстановлением **(40)**, необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода **(12)** на стадии (i), или, как еще один вариант, электролиза солевого раствора **(56)**.

В соответствии с другим вариантом, в случае, когда сырьем является флотационный концентрат никеля сульфида, содержащий золото и МПГ, более конкретно, процесс может заключаться в:

- (A) проведении стадий (i)-(iv), (vi)-(viii) и (x) и, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii) с получением богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка после стадии (x);
- (B) термической обработке богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка со стадии (x) с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода **(12)** на стадии (i), и возможном улавливании CO<sub>2</sub>, образующегося при термической обработке, с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (v), а также возможном извлечении серы путем сублимации;
- (C) повторении стадий (ii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), но с использованием неокислительного выщелачивания с помощью HCl на стадии (ii) с получением богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка после повторной стадии (x) и удалением пустой породы и недорогих металлов на повторной стадии (vii), при этом на стадии разделения (vi) **(34)** хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а драгоценные металлы извлекаются в виде

промежуточного продукта для дальнейшей переработки путем возвращения в процесс на стадии (A);

- (D) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка со стадии (D) с помощью HCl на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива, полученного с помощью генератора водорода (12) на стадии (i) или, необязательно, электролиза солевого раствора (56) с последующим повторением стадий (iii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), при этом после стадии (vi) (34) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции или непосредственного возвращения раствора на стадию (C) для извлечения или возвращения в процесс, гипсовый продукт (30) осаждается с целью извлечения, а, после разделения путем ионного обмена, экстракции растворителем или другими подходящими методами, золото и МПГ извлекаются восстановлением (40), необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода (12) на стадии (i), или, как еще один вариант, электролиза солевого раствора (56).

Необязательно, на одной или всех указанных выше стадиях (A), (C) или (D) за стадией (iv) может следовать стадия вторичной нейтрализации путем добавления известняка и/или гашеной или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс.

Как показано в описанных выше процессах, существует возможность дополнительного включения в процесс установки для электролиза солевого раствора (56) с целью получения реактивов для использования в единичных процессах выщелачивания или извлечения металлов, или для продажи, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии или отходов для производства реактивов.

Исходные материалы (руда, концентрат или остаток) могут быть изначально переработаны дроблением, измельчением или могут быть добыты. В соответствии с другим вариантом или в дополнение к этому исходный материал может быть подвергнут стадии обогащения с получением промежуточного рудного продукта для помещения в реакционный сосуд. Стадия обогащения может быть выполнена путем сочетания дробления, измельчения, просеивания, калибровки, классификации, магнитного разделения, электростатического разделения, пенной флотации или гравитационного разделения с целью концентрирования ценных металлов или отбраковки пустой породы, либо другими способами обогащения, известными специалистам в данной области техники.

Термическая обработка может проводиться при температуре от или около 80–750 °С и длиться до 120 минут, обычно при температуре от или около 300–700 °С в течение 10–30 минут, в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях, с целью удаления летучих компонентов из твердого остатка, необязательно, включая серу, и уменьшения или устранения любых природных сорбционных свойств материала, одновременно делая тугоплавкие минеральные фазы, такие как минералы, содержащие МПГ, или ярозиты серебра, пригодными для извлечения путем последующего выщелачивания.

Дополнительная (вторая) термическая обработка может проводиться при температуре от или около 500–1000 °С и длиться до 120 минут, обычно при температуре от или около 700–1000 °С в течение 30–120 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях, чтобы сделать товарные металлы растворимыми в среде хлоридного выщелачивания.

Дополнительная (третья) термическая обработка может проводиться при температуре от или около 100–600 °С и длиться до 240 минут, обычно при температуре от или около 100–400 °С в течение 60–180 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях, чтобы улучшить растворимость товарных металлов в среде хлоридного выщелачивания.

Термические процессы могут проводиться как отдельные стадии последовательного процесса термической обработки или как одна комбинированная стадия. Термические процессы могут запускаться водородом, полученным с помощью генератора водорода (12) на стадии (i), сжиженным природным газом или другим углеводородным топливом, возобновляемой электроэнергией или их сочетанием. Водород, вырабатываемый генератором водорода (12) на стадии (i) из углеводородного топлива или синтез-газа, при необходимости может использоваться для создания восстанавливающей атмосферы.

### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

Ниже приведено более подробное описание изобретения с использованием примеров и со ссылками на прилагаемые чертежи.

**На фигуре 1** приведена упрощенная блок-схема обобщенного варианта осуществления описанного в изобретении процесса;

**на фигуре 2** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из первичного флотационного концентрата никеля сульфидов;

**на фигуре 3** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из первичной руды никеля оксида и концентрата сульфидов;

**на фигуре 4** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из первичной руды никеля оксида;

**на фигуре 5** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из концентрата сульфидов меди, золота и серебра;

- на **фигуре 6** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из концентрата сульфидов золота и серебра;
- на **фигуре 7** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из богатого золотом и серебром остатка от выщелачивания;
- на **фигуре 8** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из богатого золотом остатка от выщелачивания;
- на **фигуре 9** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из первичного концентрата сульфидов никеля и МПГ;
- на **фигуре 10** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из богатого МПГ остатка от выщелачивания;
- на **фигуре 11** приведена диаграмма, иллюстрирующая результаты эксперимента по исследованию осаждения из раствора перед выщелачиванием с помощью HCl в зависимости от времени;
- на **фигуре 12** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая процесс, описанный на рис. 10;
- на **фигуре 13** показана потенциальная термодинамика процесса прямого восстановления железа водородом;
- на **фигуре 14** приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая один из конкретных примеров описанного в изобретении процесса извлечения ценных элементов из богатого МПГ остатка от выщелачивания, дающая дополнительную информацию об извлечении металлов из гипса и железа оксида; и, наконец,
- на **фигуре 15** показана зависимость растворимости металлов от значения pH<sup>7</sup>.

## **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к гидрометаллургическому процессу извлечения и восстановления ценных металлов, содержащихся в металлоносных минералах, включая руды, концентраты и другие материалы, и получения полезных побочных продуктов, включая серу, кальций, кислород, углерод и водород. При этом процесс включает в себя использование генератора водорода, например, установки для электролиза воды, установки для пиролиза углеводородов или установки риформинга, для получения водорода, и, необязательно, углерода и кислорода, интегрированного в единый контур, превращающий загрязняющие вещества ( $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ), которые были бы выброшены в результате обычного гидрометаллургического процесса, в полезные побочные продукты. Кроме того, богатые железом отходы процесса превращаются в «зеленую сталь» или ее прекурсор. В частности, указанный процесс может быть интегрирован в один или несколько существующих процессов извлечения ценных элементов. В другом возможном варианте осуществления изобретения в процесс может быть включено использование установки для электролиза солевого раствора с целью получения таких реагентов, как хлор, натрия гипохлорит, натрия хлорат, хлористоводородная кислота или каустическая сода, либо их аналогов, содержащих другие галогены или щелочные металлы, для использования на стадиях выщелачивания и/или в процессах извлечения металлов, или таких, которые могут быть извлечены для продажи. Желательно, чтобы в установках для электролиза воды и солевого раствора использовались возобновляемые источники энергии, в том числе ветровые и солнечные ресурсы.

К побочным продуктам, примеры которых приведены в настоящем документе, относятся газообразные водород и кислород, а также химические производные, включая гипс, который используется в строительстве в составе цементного вяжущего материала и добавки к структурной пасте для поддержки грунта, используемой при подземных горных работах; метанол, который является химическим веществом, используемым для получения сотен повседневных

продуктов, включая пластмассы, краски, автомобильные детали и строительные материалы, а также чистым источником энергии, используемым для заправки легковых и грузовых автомобилей, автобусов, кораблей, топливных элементов, котлов и кухонных плит; и, наконец, углеродные продукты, включая угольную сажу, графит, графен и углеродные нанотрубки, а также метанол.

Термин «зеленая сталь» означает сталь, в процессе производства которой вместо угля использовался водород; при производстве такой стали значительно снижается углеродный след. В производственном процессе предпочтительно используются возобновляемые источники энергии, включая ветровые и солнечные ресурсы.

Описание изобретения, приведенное ниже с целью облегчения его понимания, иллюстрирует принципы изобретения и не предназначено для ограничения области применения изобретения. Следует понимать, что в изображенные и описанные варианты осуществления могут быть внесены изменения, при этом в результате внедрения настоящего изобретения все равно будут достигнуты положительные результаты. Кроме того, следует понимать, что некоторые преимущества настоящего изобретения могут быть достигнуты путем выбора некоторых признаков настоящего изобретения без использования других признаков. Соответственно, специалисты в данной области техники должны понимать, что модификации и адаптации настоящего изобретения возможны и даже могут быть желательны при определенных обстоятельствах, при этом они являются частью настоящего изобретения.

Как показано на рис. 1, обобщенный процесс, описанный в изобретении (**10**), включает в себя объединение продуктов, содержащих водород и кислород, полученных на стадии выработки водорода, в том числе путем электролиза воды, пиролиза углеводородов или риформинга (**12**), в едином контуре, в котором загрязняющие вещества ( $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ), которые были бы выброшены при обычной пирометаллургической обработке, превращаются в полезные побочные продукты, при этом богатые железом отходы превращаются в «зеленую сталь» или ее прекурсор (**14**), а металлы – в очищенные продукты.

Первый этап включает в себя стадию выщелачивания (18) исходного материала или, необязательно, смеси исходных материалов (16), которые могут представлять собой сульфидную или другую концентрированную руду, оксидную или латеритную руду, остаток от выщелачивания или предварительно обработанный остаток от выщелачивания, или любое их сочетание, под давлением и/или в атмосферных условиях, а также в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях с получением суспензии продукта (20), которая разделяется (22) на потоки, содержащие ценные металлы и другие элементы в растворе (24) для извлечения, и остаток от выщелачивания (26), содержащий ценные металлы и другие элементы для извлечения.

Предназначенные для обработки исходный материал или смесь исходных материалов содержат один или несколько ценных металлов или элементов, содержащих или состоящих из: драгоценных металлов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из металлов платиновой группы (МПГ), т.е. платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия, золота и серебра; недрагоценных металлов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из алюминия, меди, свинца, никеля, кобальта, олова, вольфрама, цинка, кадмия и марганца, но в особенности из никеля, кобальта, меди и цинка; и, необязательно, редких элементов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из редкоземельных элементов, лития, германия, галлия, индия, скандия и других номинально ценных металлов, которые могут заслуживать извлечения, включая уран, торий, молибден и ванадий.

В частности, описанные выше стадии процесса, описанного в изобретении, более подробно изложены ниже и изображены на технологической блок-схеме (рисунок 1).

Процесс включает в себя или состоит из следующих стадий:

- (i) получение водорода и, необязательно, продуктов, содержащих углерод и кислород, с использованием генератора водорода (12), в том числе с помощью электролиза воды или пиролиза углеводородов, или

риформинга, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии или отходов;

- (ii) выщелачивание **(18)** исходного материала или смеси исходных материалов **(16)**, отобранных из группы, содержащей или состоящей из сульфидной или другой концентрированной руды, оксидной или латеритной руды, остатка от выщелачивания или предварительно кондиционированного остатка от выщелачивания, или любого их сочетания, под давлением и/или в атмосферных условиях и окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях с образованием суспензии **(20)**, содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе **(24)**, и твердого остатка от выщелачивания **(26)**, содержащего ценные металлы и другие ценные элементы, в частности, когда исходный материал или смесь исходных материалов **(16)** представляет собой концентрат минеральных сульфидов, выщелачивание исходного материала или смеси **(16)** под давлением или атмосферным окислением **(18)** с образованием суспензии **(20)**, содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе **(24)**, и остатка от выщелачивания **(26)**, содержащего ценные металлы и другие ценные элементы;
- (iii) выделение **(22)** твердого остатка от выщелачивания **(26)** из раствора **(24)** в выщелачивающей суспензии **(20)** с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, электростатического разделения или других стандартных физических методов разделения;
- (iv) нейтрализация и очистка **(28)**, путем добавления известняка и, необязательно, воздуха, обогащенного кислородом, полученным путем электролиза **(12)**, отделенного раствора **(24)** с образованием при этом суспензии, содержащей твердые продукты гипса **(30)** и железа оксида **(32)**, и выделяющей углерода диоксид;
- (v) необязательно, улавливание высвобождающегося углерода диоксида, образующегося на стадии нейтрализации и очистки **(28)**, с возможным дальнейшим использованием газопоглотителей, в том числе аминов;
- (vi) отделение **(34)** твердых продуктов гипса **(30)** и железа оксида **(32)** друг от друга и от остальных очищенных металлов с помощью фильтрации,

сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, электростатического разделения, либо других стандартных методов разделения (36);

- (vii) извлечение (38) очищенных металлов (36) после разделения, в том числе методами экстракции растворителем, ионного обмена, адсорбции, осаждения, цементации, электролитического выделения или восстановления (40);
- (viii) необязательно, реакция (42) углерода диоксида, образующегося или улавливаемого, в том числе с помощью газопоглотителей, на стадии нейтрализации и очистки (28), с водородом, вырабатываемым генератором водорода (12), с образованием метанола (44) для продажи, хранения или повторного использования на стадии (i), в том числе с помощью процесса, описанного в патентной публикации США № US20170166503A1, или других известных процессов;
- (ix) необязательно, в качестве альтернативы или дополнения, использование углерода диоксида, образующегося или улавливаемого, в том числе с использованием газопоглотителей, на стадии нейтрализации и очистки (28), в системе производства водорослей (46);
- (x) извлечение оставшегося железа оксида (32) из твердого остатка от выщелачивания (26) на стадии (iii), в том числе, необязательно, путем термической обработки (54) твердого остатка от выщелачивания (26) в восстанавливающих, нейтральных или окисляющих условиях с образованием термически обработанного остатка после прокаливания с последующим дополнительным отделением (48) твердого железа оксида (32) от остатка после прокаливания с использованием методов фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, разделения частиц по размерам, гравитационного разделения магнитного или электростатического разделения, либо других стандартных методов разделения, при котором остается кремнийсодержащий осадок (50), необязательно, содержащий ценные металлы и другие элементы, для дальнейшей очистки;
- (xi) реакция (52) отделенных продуктов железа оксида (32) со стадии (vi) и стадии (x), в том числе путем электролиза расплавленной соли (например, аналогичного описанному в патенте США № US8764962B2),

с получением кислорода или, в качестве альтернативы, путем восстановления водородом с использованием водорода, вырабатываемого генератором водорода (12), с получением железа прямого восстановления (ЖПВ) или губчатого железа, с образованием при этом «зеленой стали» или ее прекурсора (14) и, необязательно, кислорода, в зависимости от используемого процесса производства «зеленой стали» или ее прекурсора; а также,

(xii) необязательно, улавливание высвобождаемого кислорода при производстве на стадии (xi) с целью его повторного использования в гидрометаллургическом процессе.

Кислород, полученный путем электролиза воды (12) при использовании на стадии (i) и/или при образовании на стадии восстановления железа (xi), может быть использован на стадии (ii).

На стадии (vii) восстановление (40) может проводиться с использованием водорода, полученного из стадии выработки водорода (12).

В частности, на стадии (viii) метанол может возвращаться на стадию выработки водорода (i) с целью получения углерода, в том числе для переработки с получением стабильного товарного побочного продукта, например, углеродной сажи, графита, графена или углеродных нанотрубок, а также водорода и кислорода для использования в гидрометаллургических процессах.

На стадии (xi) процесс реакции может включать в себя использование возобновляемых источников энергии для производства «зеленой стали» или ее прекурсора.

На стадии (ii), в случае, когда в твердом остатке (26) содержится значительное количество ярозита или железа сульфата основного, суспензия выщелачивания (20) дополнительно подвергается стадии кондиционирования для выщелачивания сульфатов железа в раствор.

Необязательно, стадия (iv) может дополнительно включать в себя стадию частичного восстановления суспензии с использованием водорода, выработанного генератором водорода (12), или другого восстановителя, с образованием одной или нескольких магнитных фаз железа, которые могут быть отделены от гипса (30) путем магнитной сепарации.

В случае, если очищенным металлом (36) является медь, извлечение (38) очищенных металлов (36) со стадии (vii) может осуществляться между стадией (iii) и стадией (iv), а не после стадии (iv).

В зависимости от используемых исходных материалов в указанный выше процесс, описанный в настоящем изобретении, могут быть добавлены дополнительные стадии. Например, более конкретно:

в случае, когда сырьем является концентрат сульфидов меди, золота и серебра, процесс может заключаться в:

- a) проведении стадий (i)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), но с извлечением меди на стадии (vii) между стадиями (iii) и (iv), а не после стадии (iv), а также, необязательно, в проведении дополнительной стадии термической обработки (54) отделенного остатка от выщелачивания (26) под давлением или атмосферным окислением (18) после стадии (iii) с целью испарения любых углеродистых минералов, необязательно, улавливания CO<sub>2</sub>, образующегося при термической обработке (54), с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (v) и, необязательно, извлечения остаточной серы путем сублимации и конденсации;
- b) повторении стадий (ii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), но с использованием неокислительного выщелачивания с помощью HCl на стадии (ii) с получением богатого золотом кремнийсодержащего остатка после повторной стадии (x) и извлечением металлического серебра на повторной стадии

- (vii), при этом на стадии разделения (vi) **(34)** хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт **(30)** осаждается с целью извлечения, а металлическое серебро **(36)** отделяется адсорбцией или другим методом и извлекается **(38)** электролизом или восстановлением **(40)**, необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода **(12)** на стадии (i), или, дополнительно необязательно, электролизом солевого раствора **(56)**;
- с) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом кремнийсодержащего остатка со стадии (b) с помощью HCl на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива для выщелачивания, полученного с помощью генератора водорода **(12)** на стадии (i) или, необязательно, электролиза солевого раствора **(56)** с последующим повторением стадий (iii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), при этом на стадии разделения (vi) **(34)** к очищенным металлам добавляется серная кислота **(36)** для удаления кальция, а хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт **(30)** осаждается с целью извлечения, а металлическое золото отделяется адсорбцией или другим методом и извлекается электролизом или восстановлением **(40)**, необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода **(12)** на стадии (i), или, дополнительно необязательно, электролиза солевого раствора **(56)**.

В соответствии с другим вариантом, в случае, когда сырьем является флотационный концентрат никеля сульфида, содержащий золото и МПГ, более конкретно, процесс может заключаться в:

- (A) проведении стадий (i)-(iv), (vi)-(viii) и (x) и, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii) с получением богатого золотом/МППГ кремнийсодержащего остатка после стадии (x);
- (B) термической обработке богатого золотом/МППГ кремнийсодержащего остатка со стадии (x) с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода (**12**) на стадии (i), и возможном улавливании CO<sub>2</sub>, образующегося при термической обработке, с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (v), а также возможном извлечении серы путем сублимации;
- (C) повторении стадий (ii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), но с использованием неокислительного выщелачивания с помощью HCl на стадии (ii) с получением богатого золотом/МППГ кремнийсодержащего остатка после повторной стадии (x) и удалением пустой породы и не драгоценных металлов на повторной стадии (vii), при этом на стадии разделения (vi) (**34**) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а не драгоценные металлы извлекаются в виде промежуточного продукта для дальнейшей переработки путем возвращения в процесс на стадии (A);
- (D) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом/МППГ кремнийсодержащего остатка со стадии (D) с помощью HCl на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива, полученного с помощью генератора водорода (**12**) на стадии (i) или, необязательно, электролиза солевого раствора (**56**), с последующим повторением стадий (iii)-(iv), (vi)-(viii) и (x), а также, необязательно, стадий (v), (ix) и/или (xii), при этом после стадии (vi) (**34**) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции или непосредственного возвращения раствора на стадию (C) для извлечения или возвращения в процесс, гипсовый продукт (**30**) осаждается с целью извлечения, а, после разделения путем ионного обмена, экстракции

растворителем или другими подходящими методами, золото и МПГ извлекаются восстановлением (40), необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода (12) на стадии (i), или, дополнительно необязательно, электролиза солевого раствора (56).

Необязательно, на одной или всех указанных выше стадиях (A), (C) или (D) за стадией (iv) может следовать стадия вторичной нейтрализации путем добавления известняка и/или гашеной или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс.

В случае использования традиционного способа восстановления водородом образуется ЖПВ и на фигуре 13 показана потенциальная термодинамика для прямого восстановления железа водородом. В процессе, описанном приведенными ниже уравнениями, монооксид углерода используется для традиционного способа производства чугуна/стали с использованием углерода, а водород, полученный путем электролиза, пиролиза или риформинга, используется для производства чугуна/стали с использованием водорода:



Как показано в описанных выше процессах, существует возможность дополнительного включения в процесс установки для электролиза солевого раствора (56) с целью получения реактивов для использования в единичных процессах выщелачивания или извлечения металлов, или для продажи, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии или отходов для производства реактивов. Солевой раствор, указанный в приведенном ниже примере 11, представляет собой раствор натрия хлорида, однако, в соответствии с другим вариантом, для приготовления солевого раствора может использоваться другая соль. «Солевой раствор» представляет собой высококонцентрированный раствор соли (обычно хлорида с противоионами

таких металлов, как натрий, калий, магний, кальций, алюминий, железо или другими катионами) в воде.

При использовании хлорида щелочного металла в дополнение к газообразному водороду получают такие реактивы, как газообразный хлор, хлористоводородная кислота, гипохлориты в виде растворов или солей, которые затем могут быть использованы в процессе, как это показано в приведенном ниже примере 9. В альтернативной или параллельной конфигурации хлората, в дополнение к газообразному водороду, используемому в процессе, получают окислительный реактив, например, натрия хлорат.

Следует отметить, что негашеная известь или гашеная известь могут использоваться для полной или частичной замены известняка на стадии нейтрализации и очистки (iv).

Исходные материалы (руда, концентрат или остаток) могут быть изначально переработаны дроблением, измельчением или могут быть добыты. В соответствии с другим вариантом или в дополнение к этому исходный материал может быть подвергнут стадии обогащения с получением промежуточного рудного продукта для помещения в реакционный сосуд. Стадия обогащения может быть выполнена путем сочетания дробления, измельчения, просеивания, калибровки, классификации, магнитного разделения, электростатического разделения, пенной флотации или гравитационного разделения с целью концентрирования ценных металлов или отбраковки пустой породы, либо другими способами обогащения, известными специалистам в данной области техники.

Термическая обработка может проводиться при температуре от или около 80–750 °С и длиться до 120 минут, обычно при температуре от или около 300–700 °С в течение 10–30 минут, в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях, с целью удаления летучих компонентов из твердого остатка, необязательно, включая серу, и уменьшения или устранения любых природных сорбционных свойств материала, одновременно делая

тугоплавкие минеральные фазы, такие как минералы, содержащие МПГ, или ярозиты серебра, пригодными для извлечения путем последующего выщелачивания.

Дополнительная (вторая) термическая обработка может проводиться при температуре от или около 500–1000 °С и длиться до 120 минут, обычно при температуре от или около 700–1000 °С в течение 30–120 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях, чтобы сделать товарные металлы растворимыми в среде хлоридного выщелачивания.

Дополнительная (третья) термическая обработка может проводиться при температуре от или около 100–600 °С и длиться до 240 минут, обычно при температуре от или около 100–400 °С в течение 60–180 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях, чтобы улучшить растворимость товарных металлов в среде хлоридного выщелачивания.

Термические процессы могут проводиться как отдельные стадии последовательного процесса термической обработки или как одна комбинированная стадия. Термические процессы могут запускаться водородом, полученным с помощью генератора водорода (12) на стадии (i), сжиженным природным газом или другим углеводородным топливом, возобновляемой электроэнергией или их сочетанием. Водород, вырабатываемый генератором водорода (12) на стадии (i) из углеводородного топлива или синтез-газа, при необходимости может использоваться для создания восстанавливающей атмосферы.

Термины «элемент», «минерал» и «металл» используются в данной спецификации как взаимозаменяемые.

Термины «товарные металлы», «товарные элементы», «драгоценные металлы», «ценные металлы» или «ценные элементы» используются как взаимозаменяемые и означают любой элемент или металл, который может приносить доход от продажи элемента или металла в виде металла или в виде соли, или осадка металла или элемента.

К «МПГ» относятся рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt).

К «драгоценным металлам» относятся золото (Au), серебро (Ag) и МПГ.

Под «недрагоценными металлами» в настоящем документе подразумеваются промышленные цветные металлы, в том числе алюминий, медь, свинец, никель, олово, вольфрам, цинк, кадмий и марганец, за исключением драгоценных металлов. Термин «редкоземельные элементы» или РЗЭ обозначает группу химически схожих элементов-металлов, включающую ряд лантанидов (пятнадцать элементов), скандий и иттрий. Термин «редкие металлы» обозначает группу металлов, включающую редкоземельные элементы, литий, германий, галлий, индий, скандий и другие номинально ценные металлы, которые могут представлять интерес в плане извлечения, включая уран, торий, молибден и ванадий.

Термин «окислительное выщелачивание под давлением» или ОВД обозначает процесс выщелачивания серной кислотой ( $H_2SO_4$ ), представляющий собой выщелачивание при обычной атмосферной (20–100 °C), низкой (100–130 °C), средней (130–220 °C) или высокой (220–260 °C) температуре и давлении (примерно 35 бар или 510 фунтов на квадратный дюйм), либо при их сочетании, с добавлением кислорода для получения серной кислоты из сульфидных минералов в исходном материале, дополненный добавлением серной кислоты при низком содержании серы в исходных материалах.

Термин «кислотное выщелачивание под давлением» или КВД обозначает процесс выщелачивания серной кислотой ( $H_2SO_4$ ), представляющий собой выщелачивание при обычной атмосферной (20–100 °C), низкой (100–130 °C), средней (130–220 °C) или высокой (220–260 °C – ВКВД) температуре и давлении (примерно 35 бар или 510 фунтов на квадратный дюйм), либо при их сочетании, при котором серная кислота добавляется в процесс.

Термин «кондиционирование» означает выщелачивание при обычной атмосферной (20–100 °C) или низкой (100–130 °C) температуре и давлении с добавлением или без добавления серной кислоты.

Термин «предварительно кондиционированный остаток от выщелачивания» обозначает остаток от выщелачивания, предварительно обработанный путем горячего кислотного кондиционирования, т.е. выщелачивания при обычной атмосферной (20–100 °С) или низкой (100–130 °С) температуре и давлении с помощью серной кислоты, или путем горячего щелочного кондиционирования, т.е. варки на гашеной извести при значении рН 10–14.

Термин «выщелачивание с помощью HCl» обозначает процесс, при котором элементы выщелачиваются из твердого сырья хлористоводородной кислотой или подкисленным солевым раствором без добавления окисляющего реактива, такого как газообразный хлор, или восстановителя, или с добавлением восстановителя, такого как порошки металлов, химикаты, производящие серы диоксид, органические реактивы, сульфидные соединения или концентраты, для достижения заданного значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Выщелачивание проводится при атмосферном давлении и температуре примерно от 60 °С до 90 °С, предпочтительнее при температуре около 70 °С.

Термин «окислительное выщелачивание с помощью HCl» означает выщелачивание при обычной атмосферной (20–100 °С) или низкой (100–130 °С) температуре и давлении в окисляющих условиях, при котором элементы выщелачиваются из твердого сырья хлористоводородной кислотой (HCl) или солевым раствором в сочетании с окислителем, таким как хлор, гипохлорит, азотные соединения, водорода пероксид или другим, известным специалистам в данной области техники.

Термин «стадия атмосферного выщелачивания» обозначает стадию выщелачивания с помощью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при обычной атмосферной (20–100 °С) температуре и давлении.

## **ПРИМЕРЫ**

Как правило, требуются различные сочетания методик, в зависимости от конкретной минералогии, химического состава и металлургической реакции сырья. Ниже приведены примеры, демонстрирующие эффективность описанной методики при ее применении для обработки конкретных исходных материалов. Указанные примеры приведены только для иллюстрации и ни в коем случае не должны толковаться как ограничивающие область применения изобретения.

### **Пример 1**

#### **Обработка первичного концентрата никеля сульфидов**

В данном примере никелевый флотационный концентрат, содержащий никель, кобальт, медь и железо, подвергается окислительному выщелачиванию под давлением (ОВД) с использованием кислорода, полученного с помощью генератора водорода, в том числе путем электролиза воды или пиролиза углеводородов, или риформинга. Не являющиеся исчерпывающими примеры методов получения водорода, которые могут быть использованы, известны специалистам в данной области техники<sup>1, 2, 3 и 4</sup>. Суспензия для ОВД фильтруется и промывается, а твердый остаток после ОВД, содержащий железа оксид, физически отделяется от суспензии для извлечения железа оксида. Большая часть железа в остатке от ОВД, как правило, уже находится в виде железа оксида (гематита или гётита). Однако, в случае значительного содержания сульфатных минералов, остаточная суспензия после ОВД может быть подвергнута дополнительной обработке кислотой для удаления сульфатов перед фильтрацией суспензии. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после удаления твердого остатка, подвергают экстракции растворителем для извлечения меди, перед которой может быть проведена нейтрализация свободной кислоты с помощью известняка с образованием в качестве продукта гипса для разделения и извлечения. Затем оставшийся раствор нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, для удаления растворенных железа и сульфата с образованием твердых продуктов, гипса и железа оксида, которые отделяются от раствора с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид,

образующийся на стадии нейтрализации, улавливается, например, с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей, а затем вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей<sup>5, 6 и 7</sup>. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или прекурсор «зеленой стали» с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Металлические никель и кобальт извлекаются из очищенного продуктивного раствора выщелачивания после удаления продуктов гипса и железа оксида путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

На фигуре 2 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

Испытания на окисление под давлением проводились в лабораторном автоклаве периодического действия вместимостью 2 л в различных условиях на образцах двух концентратов никеля сульфида с различными соотношениями масс Fe:Ni (1,6 и 3,1, соответственно). Основные результаты приведены в таблице 1. Степень экстракции Ni, Cu и Co в раствор в обоих испытаниях составила > 97 %. В остатке из испытания 1 было обнаружено ~65 % Fe, что соответствует отраслевому стандарту NYMEX с содержанием Fe, равным 62 %, и указывает на то, что данный продукт железа оксида может быть превращен в «зеленую сталь» или прекурсор «зеленой стали» с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода.

**Таблица 1 – Окисление первичного концентрата никеля сульфида под давлением**

Количественный анализ исходного концентрата, %	Co	Cu	Fe	Ni	S
Концентрат 1	1,9	3,2	33,4	20,5	30,8
Концентрат 2	1,3	2,1	41,7	13,6	32,8

Количественный анализ остатка, %	Co	Cu	Fe	Ni	S
Концентрат 1	0,0	0,0	64,5	0,2	1,5
Концентрат 2	0,0	0,0	34,0	0,1	20,9

Извлечение, %	Co	Cu	Fe	Ni	S
Концентрат 1	100	100	2	100	98
Концентрат 2	98	97	30	98	79

### **Пример 2**

#### **Обработка первичной руды никеля оксида и концентрата сульфида**

В данном примере смесь, состоящая из руды никеля оксида и флотационного концентрата сульфидов, содержащая никель, кобальт и железо, подвергается выщелачиванию (ОВД) в присутствии серной кислоты с использованием кислорода, полученного с помощью генератора водорода, как указано в примере 1. Суспензия для ОВД фильтруется и промывается, а твердый остаток после ОВД, содержащий железа оксид, физически отделяется от суспензии для извлечения железа оксида. Большая часть железа в остатке от ОВД, как правило, уже находится в виде железа оксида (гематита или гётита). Однако, в случае значительного содержания сульфатных минералов, остаточная суспензия после ОВД может быть подвергнута дополнительной обработке кислотой для удаления сульфатов перед фильтрацией суспензии. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после удаления твердого остатка от ОВД, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, для удаления растворенных железа и сульфата с образованием продуктов, гипса и железа оксида, которые отделяются с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид

превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Металлические никель и кобальт извлекаются из очищенного продуктивного раствора выщелачивания путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

На фигуре 3 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### **Пример 3**

#### **Обработка первичной руды никеля оксида**

В данном примере руда никеля оксида, содержащая никель, кобальт и железо, подвергается выщелачиванию серной кислотой, обычно выщелачиванию серной кислотой под давлением или в атмосферных условиях без корректировки окислительно-восстановительного потенциала, для растворения никеля, кобальта и железа, а отфильтрованный и промытый твердый остаток от выщелачивания подвергается стадии физического разделения для извлечения железа оксида в отдельный поток концентрата. Большая часть железа в остатке от ОВД, как правило, уже находится в виде железа оксида (гематита или гётита). Однако, в случае значительного содержания сульфатных минералов, остаточная суспензия после ОВД может быть подвергнута дополнительной обработке кислотой для удаления сульфатов перед фильтрацией суспензии. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения от твердого остатка, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, как указано в примере 1, для удаления растворенных железа и сульфата с образованием продуктов, гипса и железа оксида, которые отделяются с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора

водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Металлические никель и кобальт извлекаются из очищенного продуктивного раствора выщелачивания путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

На фигуре 4 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

#### **Пример 4**

#### **Обработка концентрата сульфидов меди, золота и серебра**

В данном примере флотационный концентрат сульфидов, содержащий медь, золото, серебро и железо, подвергается выщелачиванию (ОВД) в присутствии серной кислоты с использованием кислорода, полученного с помощью генератора водорода, как указано в примере 1. Суспензия для ОВД фильтруется и промывается, а твердый остаток после ОВД, содержащий железа оксид, физически отделяется от суспензии в виде отдельного концентрата для извлечения железа оксида. Большая часть железа в остатке от ОВД, как правило, уже находится в виде железа оксида (гематита или гётита). Однако, в случае значительного содержания сульфатных минералов, остаточная суспензия после ОВД может быть подвергнута дополнительной обработке кислотой для удаления сульфатов перед фильтрацией суспензии. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения твердого остатка от ОВД, подвергают экстракции растворителем для извлечения меди, перед которой может быть проведена нейтрализация свободной кислоты с помощью известняка с образованием в качестве продукта гипса для разделения и извлечения. Затем оставшийся раствор нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом,

полученным с помощью генератора водорода, для удаления растворенных железа и сульфата с образованием твердых продуктов, гипса и железа оксида, которые отделяются от раствора с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. В этом случае мягкие условия ОВД в присутствии серной кислоты приводят к присутствию элементарной серы в остатке от ОВД. Кроме того, в данном примере графитовый и органический углеродистый материал также присутствует в сырье флотационного концентрата и остатке от ОВД. Поэтому элементарная сера извлекается путем сублимации на стадии термической обработки, при которой углеродистый материал также превращается в углерода диоксид, который улавливается и реагирует с водородом с образованием в качестве продукта метанола, как описано выше. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей. Золото и серебро извлекаются из твердого остатка от выщелачивания (ОВД) после термической обработки отдельными стадиями выщелачивания, показанными в примерах 6 и/или 7. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

На фигуре 5 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### **Пример 5**

#### **Обработка концентрата сульфидов золота и серебра**

В данном примере, как указано в примере 1, концентрат сульфидов золота и серебра подвергается выщелачиванию (ОВД) в присутствии серной кислоты с использованием кислорода, полученного с помощью генератора водорода, как показано в примере 1, а отфильтрованный и промытый твердый остаток от ОВД, содержащий железа оксид, отделяется от суспензии в отдельный концентрат для извлечения железа оксида. Большая часть железа в остатке от ОВД, как правило, уже находится в виде железа оксида (гематита или гётита). Однако, в случае значительного содержания сульфатных минералов, остаточная суспензия после ОВД может быть подвергнута дополнительной обработке кислотой для удаления сульфатов перед фильтрацией суспензии. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения твердого остатка от ОВД, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, для удаления растворенных железа и сульфата с образованием в качестве продуктов гипса и железа оксида, которые отделяются от раствора с использованием физических и/или химических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

Золото и серебро извлекаются из твердого остатка от выщелачивания (ОВД) на отдельной стадии выщелачивания, как показано в примере 6. На фигуре 6 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### **Пример 6**

#### **Обработка богатого золотом и серебром остатка от выщелачивания**

В данном примере богатый золотом и серебром твердый остаток от выщелачивания (ОВД) из примера 4 и/или примера 5 подвергается восстановительному/ нейтральному выщелачиванию хлористоводородной кислотой для растворения серебра и остаточного железа, а отфильтрованный и промытый твердый остаток от выщелачивания подвергается стадии физического или химического разделения для извлечения железа оксида в виде отдельного концентрата. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения твердого остатка от выщелачивания, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, как указано в примере 1, для удаления растворенного железа с образованием в качестве продукта железа оксида, который отделяется с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции после добавления в раствор серной кислоты, которая также удаляет кальций с образованием гипса. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Металлическое серебро очищается от раствора продуктов выщелачивания после удаления железа оксида, хлористоводородной кислоты и гипса, путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

Металлическое золото извлекается из твердого остатка от выщелачивания (ОВД) на отдельной стадии выщелачивания, как показано в примере 7. На фигуре 7 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### **Пример 7**

#### **Обработка богатого золотом остатка от выщелачивания**

В данном примере богатый золотом остаток от выщелачивания, содержащий золото и остаточное железо, из примера 6 подвергаются выщелачиванию хлористоводородной кислотой с использованием окислителя (например, хлора, полученного с помощью электролиза солевого раствора, или водорода пероксида, полученного из кислорода, в свою очередь, полученного с помощью генератора водорода, как указано в примере 1), а отфильтрованный и промытый твердый остаток от выщелачивания подвергается стадии физического или химического разделения для извлечения железа оксида в виде отдельного концентрата. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения от твердого остатка от выщелачивания, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, для удаления остаточного растворенного железа с образованием в качестве продукта железа оксида, который отделяется с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции после добавления серной кислоты с образованием гипса. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Металлическое золото получается из раствора продуктов выщелачивания после удаления железа оксида, хлористоводородной кислоты и гипса, путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

На фигуре 8 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### **Пример 8**

#### **Обработка первичного концентрата сульфидов никеля и МПГ**

В данном примере флотационный концентрат, содержащий золото, МПГ (металлы платиновой группы), никель, кобальт, медь и железо, подвергается окислительному выщелачиванию под давлением (ОВД) в присутствии серной кислоты с использованием кислорода, полученного с помощью генератора водорода, как указано в примере 1, а отфильтрованный и промытый твердый остаток от ОВД подвергается стадии физического разделения для извлечения железа оксида в виде отдельного концентрата. Большая часть железа в остатке от ОВД, как правило, уже находится в виде железа оксида (гематита или гётита). Однако, в случае значительного содержания сульфатных минералов, остаточная суспензия после ОВД может быть подвергнута дополнительной обработке кислотой для удаления сульфатов перед фильтрацией суспензии. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения твердого остатка от ОВД, подвергают экстракции растворителем для извлечения меди, перед которой может быть проведена нейтрализация свободной кислоты с помощью известняка с образованием в качестве продукта гипса для разделения и извлечения. Затем оставшийся раствор нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, для удаления растворенных железа и сульфата с образованием в качестве продуктов гипса и железа оксида, которые отделяются от раствора с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода.

Металлические никель и кобальт извлекаются из очищенного раствора продукта выщелачивания путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода, после удаления железа оксида. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

Твердый остаток от выщелачивания, содержащий золото, МПГ, остаточное железо и элементарную серу, и полученный в результате фильтрации, подвергается сублимации на стадии предварительной термической обработки с целью извлечения элементарной серы, при этом углеродистый материал, содержащийся в остатке от выщелачивания, также превращается в углерода диоксид, который улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, с образованием в качестве продукта метанола. Золото и МПГ извлекаются из твердого остатка от выщелачивания, который также содержит элементарную серу после стадии выщелачивания (ОВД), после удаления железа оксида на отдельной стадии выщелачивания, как показано в примере 9. На фигуре 9 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### **Пример 9**

#### **Обработка богатого МПГ остатка от выщелачивания**

В данном примере термически обработанный остаток из примера 8 далее подвергается выщелачиванию хлористоводородной кислотой с использованием окислителя (например, водорода пероксида, полученного из кислорода, в свою очередь, полученного с помощью генератора водорода, как указано в примере 1), а отфильтрованный и промытый твердый остаток от выщелачивания подвергается стадии физического или химического разделения для извлечения железа оксида в виде отдельного концентрата. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после отделения твердого остатка от выщелачивания, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью

генератора водорода, для удаления растворенного железа с образованием в качестве продукта железа оксида, который отделяется с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Продукты, содержащие МПГ и золото, отделяются от раствора продуктов выщелачивания после стадии нейтрализации с помощью стандартных методов ионного обмена или экстракции растворителем (IX/SX), а затем извлекаются из ионообменного элюата или раствора, полученного в результате экстракции растворителем, путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

Стадиям, проиллюстрированным в данном примере, могут предшествовать аналогичные стадии с неокислительным выщелачиванием в присутствии HCl с целью удаления пустой породы и не драгоценных металлов.

На фигуре 10 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

Испытание на окисление под давлением проводилось в лабораторном автоклаве периодического действия вместимостью 2 л на образце первичного концентрата сульфидов никеля и МПГ. Основные результаты приведены в таблице 2. Степени извлечения Ni, Cu, Co и S в раствор составили > 95 %. Содержание Fe в остатке составило ~20 %, а степень извлечения Fe в раствор составила < 1 %. Остаток подвергли термической обработке, а затем предварительному выщелачиванию с помощью HCl в атмосферных условиях, в результате чего в раствор было извлечено около 67 % Fe, по существу вместе

со всеми остаточными недрагоценными металлами. МПГ сохраняются в остатке для дальнейшей обработки и извлечения.

**Таблица 2 – Окисление первичного концентрата никеля сульфида под давлением**

Количественный анализ исходного концентрата, %	Co	Cu	Fe	Ni	S
Концентрат	0,1	2,6	16,4	4,4	9,1
Остаток после ОВД	0,0	0,1	21,2	0,3	0,1

Извлечение, %	Co	Cu	Fe	Ni	S
ОВД	94,5	97,9	0,9	95,4	95,4
Предварительное выщелачивание с помощью HCl	40,0	87,0	67,0	85,0	90,0

Железо отделяется от раствора для предварительного выщелачивания с помощью HCl осаждением путем дозирования известняка вместе с воздушным барботажем с помощью дозирования водорода пероксида (который может быть получен из кислорода, полученного с помощью генератора водорода), как показано на фигуре 11. Свободный кальций осаждается сначала в виде кристаллического гипса, который отделяется от осажденного железа оксида методом, описанным в примере 11.

В остатке было обнаружено ~57 % Fe, что примерно соответствует отраслевому стандарту NYMEX с содержанием Fe, равным 62 %, и указывает на то, что данный продукт железа оксида может быть превращен в «зеленую сталь» или прекурсор «зеленой стали» с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода.

### **Пример 10**

#### **Получение водорода из остатка от выщелачивания никеля из примера 8**

В данном примере, который является дополнением к примеру 9, твердый остаток от выщелачивания, содержащий золото, МПГ, остаточное железо и элементарную серу, из примера 8, подвергается предварительной термической

обработке, а затем подвергается выщелачиванию хлористоводородной кислотой с использованием водорода пероксида, полученного из кислорода, в свою очередь, полученного с помощью генератора водорода, как показано в примере 1. Затем отфильтрованный и промытый твердый остаток от выщелачивания подвергается стадии физического или химического разделения для извлечения железа оксида в виде отдельного концентрата. Раствор продуктов выщелачивания, оставшийся после разделения, нейтрализуют и очищают путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, для удаления растворенного железа с образованием в качестве продукта железа оксида, который отделяется с использованием физических методов разделения. Углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, улавливается с помощью аминов или других подходящих газопоглотителей и вступает в реакцию с водородом, полученным с помощью генератора водорода, образуя метанол. При желании переработанный углерода диоксид, образующийся на стадии нейтрализации, может быть направлен на стадию производства водорослей, как показано в примере 1. Железа оксид превращается в «зеленую сталь» или ее прекурсор с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода. Продукты, содержащие МПГ и золото, отделяются от раствора продуктов выщелачивания после стадии нейтрализации с помощью стандартных методов IX/SX, а затем извлекаются из ионообменного элюата или раствора, полученного в результате экстракции растворителем, путем восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода.

Однако, в данном дополнении к примеру 9 установка для электролиза солевого раствора дополнительно используется для получения реактивов с целью использования в процессах выщелачивания или извлечения металлов, или для продажи. Солевой раствор, указанный в данном примере, представляет собой раствор натрия хлорида, однако, в соответствии с другим вариантом, он может представлять собой раствор соли щелочноземельного элемента, например, кальция или магния хлорида. При использовании хлорида щелочного металла в дополнение к газообразному водороду получают такие реактивы, как газообразный хлор, хлористоводородная кислота, гипохлориты в виде

растворов или солей, которые затем могут быть использованы в процессе, как это показано в примере 9. В альтернативной или параллельной конфигурации с хлоратом в дополнение к газообразному водороду, который используется в процессе, как это показано в примере 9, получают окислительный реактив, например, натрия хлорат. Стадии физического разделения в данном примере могут быть осуществляться методами фильтрации, сгущения, центрифугирования или другими стандартными методами.

Стадиям, проиллюстрированным в данном примере, могут предшествовать аналогичные стадии с неокислительным выщелачиванием в присутствии HCl с целью удаления пустой породы и недргоценных металлов.

На фигуре 12 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения.

### ***Пример 11***

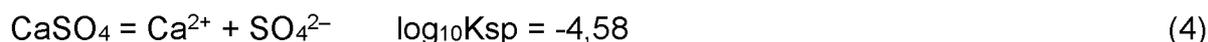
#### **Обработка первичного концентрата сульфидов никеля и МПГ**

В данном примере, который является дополнением к примеру 8, раствор, оставшийся после экстракции растворителем меди затем нейтрализуется и очищается путем добавления известняка и воздуха, обогащенного кислородом, полученным с помощью генератора водорода, как показано в примере 1, с образованием смеси гидржелеза оксида и гипсовой суспензии. После разделения твердой и жидкой фаз следует добавление суспензии гашеной извести с образованием смеси никеля, кобальта гидроксида и гипсовой суспензии. Суспензия подвергается (с обезвоживанием или без такового) физическим или химическим методам разделения для отделения гипса. В этом специфическом, не ограничивающем примере гидроциклон используется для отделения гипса путем получения суспензии нижнего слива, содержащей гипс, и суспензии верхнего слива, содержащей гидроксида металлов, как показано в таблице 3.

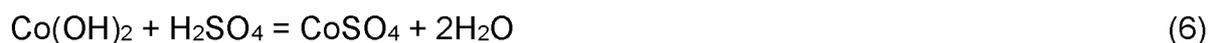
#### **Таблица 3 – Гидроциклонное отделение гипса от гидроксидов металлов**

Образец	Выход	Co	Cu	Fe	Ni	S	Ca
	%	%	%	%	%	%	%
OF1	24	63	63	56	63	18	16
UF1	76	37	37	44	37	82	84
OF2	22	65	65	58	65	16	14
UF2	78	35	35	42	35	84	86
OF3	19	65	66	58	66	13	11
UF3	81	35	34	42	34	87	89
OF4	16	66	66	56	67	9	8
UF4	84	34	34	44	33	91	92
OF5	16	66	66	57	67	10	8
UF5	84	34	34	43	33	90	92

Затем твердые вещества из нижнего слива (UF) подвергаются выщелачиванию разбавленной серной кислотой, способному легко растворить все уносимые гидроксиды металлов, учитывая хорошо известную низкую растворимость гипса в воде:



Как правило, добавка серной кислоты на 5–50 % превышает стехиометрические требования реакций нейтрализации, например:



В данном примере, как показано на фигуре 14, на данной стадии выщелачивания используется раствор продуктов выщелачивания со стадии нейтрализации. Для наглядности показана только одна стадия нейтрализации, хотя для разделения металлов могут потребоваться две стадии с разными значениями pH. Затем раствор продуктов выщелачивания, полученный на этой стадии выщелачивания, отделяют от твердого гипса с помощью традиционных методов разделения твердой и жидкой фаз, оставляя в качестве продукта очищенный гипс для утилизации или продажи, в то время как раствор продуктов выщелачивания возвращается обратно на стадию нейтрализации с

последующим извлечением металлических никеля и кобальта из смеси никеля, кобальта и железа оксида.

Твердые вещества из верхнего слива (OF) также подвергаются выщелачиванию разбавленной серной кислотой с получением суспензии, состоящей из раствора продуктов выщелачивания (никеля и кобальта) и твердого остатка, содержащего в основном оксиды железа и некоторые примеси, такие как марганец. Селективное выщелачивание гидроксидов никеля и кобальта из оксидов железа (III) проиллюстрировано на диаграмме, изображенной на фигуре 14 и демонстрирующей зависимость растворимости от значения pH, которая обуславливает химическое отделение никеля и кобальта в растворе (уравнения 5 и 6) от железа и марганца в остатке (уравнения 7 и 8).

Затем раствор продуктов выщелачивания никеля и кобальта отделяется от твердого железа оксида с помощью обычных методов разделения твердой и жидкой фаз с получением в качестве продукта очищенного железа оксида с целью его превращения в «зеленую сталь» или ее прекурсор, а раствор продуктов выщелачивания никеля и кобальта после этого возвращается на стадию извлечения металлов для восстановления водородом, полученным с помощью генератора водорода, с целью извлечения никеля и кобальта.

На фигуре 15 приведена упрощенная блок-схема, более подробно иллюстрирующая данный пример осуществления настоящего изобретения, которая в равной степени может быть применена ко всем приведенным выше примерам.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

<sup>1</sup> К. Мэйхью, Р. Мин, Л. О'Коннор и Т. Уильямс: ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ КОНЦЕНТРАТА МЕСАБЫ. «АЛТА», Конференция по изучению никеля и кобальта, 2009 г., г. Перт, Австралия (K Mayhew, R Mean, L O'Connor and T Williams, NICKEL AND COBALT RECOVERY FROM MESABA CONCENTRATE, ALTA, Ni/Co Conference 2009, Perth Australia). «АЛТА

Металлурджикал Сервисез Пти Лтд.»), 16 стр. (ALTA Metallurgical Services Pty Ltd., 16 pp);

<sup>2</sup> Мицуо МАМИЯ, Исао МАЦУОКА, Юйлань СЮЭ: Фундаментальное исследование разделения гидржелеза оксида и гипса, осаждаемого в процессе нейтрализации методом флотации (2-й отчет), Журнал Японского горно-металлургического института, 1982 г., том 98, выпуск 1132, стр. 501–505 (Mitsuo MAMIYA, Isao MATSUOKA, Yulan XUE, Fundamental Study on the Separation of Iron Hydroxide and Gypsum Precipitated in the Neutralization Process by Flotation Method (2nd Report), Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, 1982, Volume 98, Issue 1132, Pages 501–505);

<sup>3</sup> Сяоцянь Пэн, Цзяи Чжэн, Цянь Лю, Цимэй Ху, Син Сунь, Цзе Ли, Вэйчжэнь Лю, Чжан Линь: Эффективное удаление железа из красного гипса посредством синергетического регулирования фазового превращения гипса и минералогического состава железа. Наука об окружающей среде, том 791, 15 октября 2021 г., 148319

(Xiaoqian Peng, Jiayi Zheng, Qian Liu, Qimei Hu, Xing Sun, Jie Li, Weizhen Liu, Zhang Lin, Efficient removal of iron from red gypsum via synergistic regulation of gypsum phase transformation and iron speciation, Science of The Total Environment,

Volume 791, 15 October 2021, 148319);

<sup>4</sup> EP2279151A1;

<sup>5</sup> С. К. Каватра, Т.С. Эйзеле и Кайл Шуп: Отделение шлама очистителя дымовых газов с получением товарной продукции

(S.K. Kawatra, T.C. Eisele and Kyle Shoop, Separation of Flue-Gas Scrubber Sludge into Marketable Products). Второй год, третий кварталный отчет о техническом прогрессе, рабочий период: с 01.03.1995 по 31.05.1995 (квартал № 7) (Second Year, Third Quarterly Technical Progress Report, Performance Period: 3/1/95 to 5/3 1/95 (Quarter #7)). Договор № DE-FG22-93PC93214, Министерство энергетики США, Питтсбургский центр энергетических технологий, г. Питтсбург, штат

Пенсильвания, июнь 1995 г., 9 стр. (U.S. Department of Energy, Pittsburgh Energy Technology Center, Pittsburgh, Pennsylvania, June 1995, 9 pp);

6

[https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc622580/m2/1/high\\_res\\_d/125374.pdf](https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc622580/m2/1/high_res_d/125374.pdf);

<sup>7</sup> Джеймс Возн, Уильям Хоукер, Дэвид Уайт: ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОСАЖДЕНИЯ И ОЧИСТКИ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА. «АЛТА», Конференция по изучению никеля и кобальта, 2011 г., г. Перт, Австралия (James Vaughan, William Hawker, David White, CHEMICAL ASPECTS OF MIXED NICKEL-COBALT HYDROXIDE PRECIPITATION AND REFINING, ALTA, Ni/Co Conference 2011, Perth Australia. «АЛТА Металлурджикал Сервисез Пти Лтд.», 13 стр. (ALTA Metallurgical Services Pty Ltd., 13 pp);

<sup>8</sup> WO2002048042A1;

<sup>9</sup> US4036941A;

<sup>10</sup> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cben.202000014>;

<sup>11</sup> <https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-09/h2-shot-summit-panel2-methane-pyrolysis.pdf>;

12

[https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/thermochem\\_borole\\_2.5.5.403.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/thermochem_borole_2.5.5.403.pdf);

<sup>13</sup> <https://www.synergenmet.com/hydrogen-production>)

14

[https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/09/f37/algae\\_cultivation\\_for\\_carbon\\_capture\\_and\\_utilization\\_workshop.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/09/f37/algae_cultivation_for_carbon_capture_and_utilization_workshop.pdf)

<sup>15</sup> <https://www.nrel.gov/docs/fy01osti/29417.pdf>

<sup>16</sup> <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2020/07/05/greening-your-beer-with-brewerys-co2-eating-algae-blockchain-tracing-converting-brewery-waste-into-detergents-and-more/>

## **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

(первоначально поданная)

1. Гидрометаллургический процесс с целью извлечения и восстановления из исходного материала или смеси исходных материалов одного или нескольких ценных металлов или элементов, содержащих или состоящих из: драгоценных металлов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из металлов платиновой группы (МПГ), т.е. платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия, золота и серебра; и/или недргоценных металлов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из алюминия, меди, свинца, никеля, кобальта, олова, вольфрама, цинка, кадмия и марганца; и/или, необязательно, редких элементов, отобранных из группы, включающей в себя или состоящей из редкоземельных элементов, лития, германия, галлия, индия, скандия, урана, тория, молибдена и ванадия;

при этом богатые железом отходы в исходном сырье превращаются в «зеленую сталь» или прекурсор «зеленой стали» в результате процесса, включающего в себя или состоящего из следующих стадий:

- (i) получение водорода и, необязательно, продуктов, содержащих углерод и/или кислород, с использованием генератора водорода, в том числе с помощью электролиза воды или пиролиза углеводородов, или риформинга, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии или отходов;
- (ii) выщелачивание исходного материала или смеси исходных материалов, отобранных из группы, содержащей или состоящей из сульфидной или другой концентрированной руды, оксидной или латеритной руды, остатка от выщелачивания или предварительно кондиционированного остатка от выщелачивания, или любого их сочетания, под давлением и/или в атмосферных условиях и окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях в присутствии  $H_2SO_4$  с образованием суспензии, содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе, и твердого остатка от выщелачивания, содержащего ценные металлы и другие ценные элементы, в частности, когда исходный материал или смесь исходных материалов представляет собой концентрат минеральных сульфидов, выщелачивание исходного материала или смеси под давлением или атмосферным окислением в

присутствии  $H_2SO_4$  с образованием суспензии, содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе, и твердого остатка от выщелачивания, содержащего ценные металлы и другие ценные элементы;

- (iii) выделение твердого остатка от выщелачивания из раствора в выщелачивающей суспензии с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, электростатического разделения;
- (iv) в случае, когда ценным металлом в растворе сульфата является медь, очистка и извлечение меди после стадии разделения (iii), в том числе путем экстракции растворителем, ионного обмена, адсорбции, осаждения, цементации, электролитического выделения или восстановления;
- (v) нейтрализация и очистка путем добавления известняка и, необязательно, воздуха, обогащенного кислородом, вырабатываемым генератором водорода, ценных металлов, отличных от меди, в отделенном растворе с образованием при этом суспензии, содержащей очищенные металлы, твердые продукты гипса и железа оксида, и выделяющей углерода диоксид;
- (vi) необязательно, улавливание высвобождающегося углерода диоксида, образующегося на стадии нейтрализации и очистки, с возможным дальнейшим использованием газопоглотителей, в том числе аминов;
- (vii) отделение твердых продуктов гипса и железа оксида друг от друга и от очищенных металлов с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения или электростатического разделения;
- (viii) извлечение очищенных металлов, оставшихся после разделения, в том числе методами экстракции растворителем, ионного обмена, адсорбции, осаждения, цементации, электролитического выделения или восстановления;
- (ix) необязательно, реакция углерода диоксида, образующегося или улавливаемого на стадии (vi), в том числе с использованием газопоглотителей, на стадии нейтрализации и очистки, с водородом,

- вырабатываемым генератором водорода, с образованием метанола для продажи, хранения или повторного использования на стадии (i);
- (x) необязательно, в качестве альтернативы или дополнения, использование углерода диоксида, образующегося или улавливаемого, в том числе с использованием газопоглотителей, на стадии нейтрализации и очистки, в системе производства водорослей;
  - (xi) извлечение оставшегося железа оксида из твердого остатка от выщелачивания на стадии (iii), в том числе, необязательно, путем термической обработки твердого остатка от выщелачивания в восстанавливающих, нейтральных или окисляющих условиях с образованием термически обработанного остатка после прокаливания с последующим дополнительным отделением твердого железа оксида от остатка после прокаливания с использованием методов фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, разделения частиц по размерам, гравитационного разделения магнитного или электростатического разделения, при котором остается кремнийсодержащий осадок, необязательно, содержащий ценные металлы и другие элементы, для дальнейшей очистки;
  - (xii) реакция отделенных продуктов железа оксида со стадии (vii) и стадии (xi), в том числе путем электролиза расплавленной соли, с получением кислорода или, в качестве альтернативы, путем восстановления водородом с использованием водорода, вырабатываемого генератором водорода на стадии (i), с получением железа прямого восстановления (ЖПВ) или губчатого железа, с образованием при этом «зеленой стали» или ее прекурсора и, необязательно, кислорода, в зависимости от используемого процесса производства «зеленой стали» или ее прекурсора; а также,
  - (xiii) необязательно, улавливание высвобождаемого кислорода при производстве на стадии (xii) с целью его повторного использования в гидрометаллургическом процессе.
2. Гидрометаллургический процесс по п. 1, в котором кислород, образующийся при получении водорода на стадии (i) или на стадии восстановления железа (xii), используется на стадии (ii).

3. Гидрометаллургический процесс по п. 1 или п. 2, в котором на стадии (viii) осуществляется восстановление с использованием водорода со стадии выработки водорода (i).
4. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–3, в котором на стадии (ix) метанол возвращается на стадию выработки водорода (i) с целью получения углерода, в том числе для переработки с получением стабильного товарного побочного продукта, например, углеродной сажи, графита, графена или углеродных нанотрубок, а также водорода и кислорода для использования в гидрометаллургических процессах.
5. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–4, в котором на стадии (xii) процесс реакции включает в себя использование возобновляемых источников энергии для получения «зеленой стали» или ее прекурсора.
6. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–5, в котором, в случае, когда в твердом остатке на стадии (ii) содержится значительное количество ярозита или железа сульфата основного, суспензия выщелачивания подвергается стадии кондиционирования для выщелачивания сульфатов железа в раствор.
7. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–6, в котором стадия (v) включает в себя частичное восстановление суспензии с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода, или другого восстановителя, с образованием одной или нескольких магнитных фаз железа, которые отделяются от гипса путем магнитной сепарации.
8. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–7, в котором за стадией (v) следует стадия вторичной нейтрализации, включающая в себя или состоящая из:
  - a. добавления известняка и/или гашеной или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс;
  - b. отделения гипса от осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/

циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, магнитного или электростатического разделения;

- c. промывки отделенного гипса серной кислотой с последующим возвращением на стадию (viii) с целью извлечения осевших в гипсе никеля и кобальта, и получения гипсового продукта для утилизации или продажи;
- d. повторного выщелачивания отделенного осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов серной кислотой с получением раствора, содержащего сульфаты никеля и кобальта, а также железа оксида гидрат, содержащий примесные металлы, включая марганец, с целью утилизации или перехода на стадию (viii); и
- e. необязательно, окислительного выщелачивания суспензии или отделенного твердого осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипса серной кислотой после стадии (a) или (b) с получением гипса и марганца для утилизации или извлечения любым из методов на стадии (viii), никеля для извлечения любым из методов на стадии (viii) и кобальта, необязательно, для дальнейшего выщелачивания.

9. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–8, который, в случае, когда сырьем является концентрат сульфидов меди, золота и серебра, заключается в:

- I) проведении стадий (i)-(iii), (v), (vii), (viii), (xi) и (xii), и, необязательно, стадий (iv), (vi), (ix), (x) и/или (xiii), а также, необязательно, в проведении дополнительной стадии термической обработки отделенного остатка от выщелачивания под давлением или атмосферным окислением после стадии (iii) с целью испарения любых углеродистых минералов, необязательно, улавливания CO<sub>2</sub>, образующегося при термической обработке, как еще один вариант, с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (vi) и, необязательно, извлечения остаточной серы путем сублимации и конденсации;

- II) повторении стадий (ii), (iii), (v), (vii), (viii), (xi) и (xii), а также, необязательно, стадий (iv), (vi), (ix), (x) и/или (xiii), но с использованием неокислительного выщелачивания с помощью HCl на стадии (ii) с получением богатого золотом кремнийсодержащего остатка после повторной стадии (xi) и извлечением металлического серебра на повторной стадии (viii), при этом на стадии разделения (vii) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а металлическое серебро отделяется адсорбцией и извлекается электролизом или восстановлением, необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), или, как еще один вариант, электролизом солевого раствора;
- III) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом кремнийсодержащего остатка со стадии (II) с помощью HCl на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива, полученного с помощью генератора водорода на стадии (i) или, необязательно, электролиза солевого раствора, с последующим повторением стадий (iii), (v), (vii), (viii), (xi) и (xii), а также, необязательно, стадий (iv), (vi), (ix), (x) и/или (xiii), при этом на стадии разделения (viii) к очищенным металлам добавляется серная кислота для удаления кальция, а хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а металлическое золото отделяется адсорбцией и извлекается электролизом или восстановлением, необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), или, и дополнительно необязательно, электролиза солевого раствора.

10. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–8, который, в случае, когда сырьем является флотационный концентрат никеля сульфида, содержащий золото и МПГ, заключается в:

- (A) проведении стадий (i)-(iii), (v), (vii), (viii), (xi) и (xii) и, необязательно, стадий (iv), (vi), (ix), (x) и/или (xiii) с получением богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка, после стадии (xi);
- (B) термической обработке богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка со стадии (xi) с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода на стадии (i), и, необязательно, улавливании  $\text{CO}_2$ , образующегося при термической обработке, дополнительно необязательно, с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (vi), а также, необязательно, извлечении серы путем сублимации;
- (C) повторении стадий (ii), (iii), (v), (vii), (viii), (xi) и (xii), а также, необязательно, стадий (iv), (vi), (ix), (x) и/или (xiii), но с использованием неокислительного выщелачивания с помощью  $\text{HCl}$  на стадии (ii) с получением богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка после повторной стадии (xi) и удалением пустой породы и не драгоценных металлов на повторной стадии (viii), при этом на стадии разделения (vii) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а не драгоценные металлы извлекаются в виде промежуточного продукта для дальнейшей переработки путем возвращения в процесс на стадии (A);
- (D) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом/МПГ кремнийсодержащего остатка со стадии (C) с помощью  $\text{HCl}$  на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива, полученного с помощью генератора водорода на стадии (i) или, необязательно, электролиза солевого раствора, с последующим повторением стадий (iii), (v), (vii), (viii), (xi) и (xii), а также, необязательно, стадий (iv), (vi), (ix), (x) и/или (xiii), при этом после стадии (viii) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции или непосредственного возвращения раствора на стадию (D) для извлечения или

возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а, после разделения, в том числе путем ионного обмена или экстракции растворителем, золото и МПГ извлекаются восстановлением, необязательно, водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), или, дополнительно необязательно, электролиза солевого раствора.

11. Гидрометаллургический процесс по п. 10, в котором на какой-либо или на всех стадиях (A), (C) или (D) за стадией (v) следует стадия вторичной нейтрализации путем добавления известняка и/или гашеной или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс.
12. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 9–11, при котором термическая обработка проводится при температуре от или около 80–750 °С и длится до 120 минут или при температуре от или около 300–700 °С и длится 10–30 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях.
13. Гидрометаллургический процесс по п.12, в котором вторая термическая обработка проводится при температуре от или около 500–1000 °С и длится до 120 минут или при температуре от или около 700–1000 °С и длится 30–120 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях.
14. Гидрометаллургический процесс по п.13, в котором третья термическая обработка проводится при температуре от или около 100–600 °С и длится до 240 минут или при температуре от или около 100–400 °С и длится 60–180 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях.
15. Гидрометаллургический процесс по п.13 или п. 14, в котором термические обработки выполняются как отдельные стадии последовательного процесса термической обработки или как одна комбинированная.

16. Гидрометаллургический(-е) процесс(ы) по любому из пп. 9–15, в котором(-ых) тепло вырабатывается водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), сжиженным природным газом или другим углеводородным топливом, возобновляемой электроэнергией или их сочетанием.

## **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

(с изменениями по статье 34(2)(b) РСТ)

1. Гидрометаллургический процесс экстракции и извлечения из исходного материала или смеси исходных материалов, состоящей из одного или нескольких из следующих компонентов: концентрата никеля сульфида, концентрата руды никеля оксида и никеля сульфида, руды никеля оксида, концентрата сульфидов меди, золота и серебра, концентрата сульфидов золота и серебра, остатка с высоким содержанием золота и серебра, остатка с высоким содержанием золота, первичного концентрата сульфидов никеля и металлов платиновой группы (МПГ), а также остатка после выщелачивания с высоким содержанием МПГ, одного или нескольких из следующих ценных металлов или элементов: драгоценных металлов, отобранных из группы, состоящей из МПГ, т.е. платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия, золота и серебра; недрагоценных металлов, отобранных из группы, состоящей из алюминия, меди, свинца, никеля, кобальта, олова, вольфрама, цинка, кадмия и марганца; серы; продуктов, содержащих кальций, в том числе гипса; продуктов, содержащих железа оксид; и скандия;

при этом продукты, содержащие железа оксид, превращаются в «зеленую сталь» или прекурсор «зеленой стали» в результате процесса, состоящего из следующих стадий:

- (i) получение водорода и продуктов, содержащих кислород, с помощью генератора водорода и электролиза воды, либо получение водорода и продуктов, содержащих кислород и углерод, с помощью генератора водорода и углеводородного пиролиза или риформинга, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии или отходов;
- (ii) выщелачивание исходного материала или смеси исходных материалов, в том числе:
  - A. под давлением и/или в атмосферных условиях, а также в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях в присутствии  $H_2SO_4$ , либо
  - B. в атмосферных условиях и неокисляющих условиях в присутствии  $HCl$ , либо

С. под давлением и/или в атмосферных условиях, а также в окисляющих условиях в присутствии HCl или солевого раствора в сочетании с окислителем

для получения суспензии, содержащей сульфаты металлов и другие ценные элементы в растворе, и твердого остатка от выщелачивания, содержащего ценные металлы и другие ценные элементы, а в случае, когда в твердом остатке присутствует значительное количество ярозита или железа сульфата основного, подвергают выщелачивающую суспензию стадии кондиционирования для выщелачивания сульфатов железа в раствор;

- (iii) выделение твердого остатка от выщелачивания из раствора в выщелачивающей суспензии с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, электростатического разделения;
- (iv) в случае, когда ценным металлом в растворе сульфата является медь, очистка и извлечение меди после стадии разделения (iii), в том числе путем экстракции растворителем, ионного обмена, адсорбции, осаждения, цементации, электролитического выделения или восстановления;
- (v) нейтрализация и очистка путем добавления известняка, гашеной или сухой извести, или их сочетания и, необязательно, воздуха, обогащенного кислородом, вырабатываемым генератором водорода, ценных металлов, отличных от меди, в отделенном растворе с образованием при этом суспензии, содержащей очищенные металлы, твердые продукты гипса и железа оксида, и выделяющей диоксид углерода;
- (vi) улавливание высвобождаемого диоксида углерода, образующегося на стадии нейтрализации и очистки, в том числе с помощью газопоглотителей, включая амины, и использование уловленного диоксида углерода, в том числе:

А. для получения метанола с целью продажи, хранения или повторного использования на стадии (i) путем реакции диоксида

углерода с водородом, вырабатываемым генератором водорода; или

В. в системе выращивания водорослей;

- (vii) отделение твердых продуктов гипса и железа оксида друг от друга и от остальных очищенных металлов с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения или электростатического разделения;
- (viii) извлечение очищенных металлов, оставшихся после разделения, в том числе методами экстракции растворителем, ионного обмена, адсорбции, осаждения, цементации, электролитического выделения или восстановления;
- (ix) извлечение оставшегося железа оксида из твердого остатка от выщелачивания на стадии (iii), в том числе путем термической обработки твердого остатка от выщелачивания в восстанавливающих, нейтральных или окисляющих условиях с образованием термически обработанного остатка после прокаливания с последующим дополнительным отделением твердого железа оксида от остатка после прокаливания с использованием методов фильтрации, сгущения, центрифугирования/ циклонирования, разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, магнитного или электростатического разделения, при котором остается кремнистый осадок;
- (x) реакция продуктов железа оксида, выделенных на стадиях (vii) и (ix), в том числе путем электролиза расплавленной соли с получением кислорода, в том числе для повторного использования в гидрометаллургическом процессе, или путем восстановления водородом с использованием водорода, вырабатываемого генератором водорода на стадии (i), для получения железа прямого восстановления (ЖПВ) или губчатого железа с образованием при этом «зеленой стали» или ее прекурсора.

2. Гидрометаллургический процесс по п. 1, в котором кислород, образующийся при получении водорода на стадии (i) или на стадии восстановления железа (x), используется на стадии (ii).
3. Гидрометаллургический процесс по п. 1 или п.2, в котором на стадии (viii) осуществляется восстановление с использованием водорода со стадии выработки водорода (i).
4. Гидрометаллургический процесс по любому из пп.1–3, в котором на стадии (vi) метанол возвращается на стадию выработки водорода (i) с целью получения углерода, в том числе для переработки с получением стабильного товарного побочного продукта, включая технический углерод, графит, графен или углеродные нанотрубки, а также водород и кислород для использования в гидрометаллургическом процессе.
5. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–4, в котором на стадии (x) процесс реакции включает в себя использование возобновляемых источников энергии для получения «зеленой стали» или ее прекурсора.
6. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–5, в котором стадия (v) включает в себя частичное восстановление суспензии с использованием водорода, полученного с помощью генератора водорода, или другого восстановителя, с образованием одной или нескольких магнитных фаз железа, которые отделяются от гипса путем магнитной сепарации.
7. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–6, в котором нейтрализация на стадии (v) включает в себя стадию вторичной нейтрализации, состоящую из:
  - а. добавления известняка, гашеной или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс;

- b. отделения гипса от осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов с помощью фильтрации, сгущения, центрифугирования/циклонирования, методик разделения частиц по размерам, гравитационного разделения, магнитного или электростатического разделения;
  - c. промывки отделенного гипса серной кислотой с последующим возвращением на стадию (viii) с целью извлечения осевших в гипсе никеля и кобальта, и получения гипсового продукта для утилизации или продажи;
  - d. повторного выщелачивания отделенного осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов серной кислотой с получением раствора, содержащего сульфаты никеля и кобальта, а также железа оксида гидрат, содержащий примесные металлы, включая марганец, с целью утилизации или перехода на стадию (viii); и,
  - e. необязательно, окислительного выщелачивания суспензии или отделенного твердого осадка смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипса серной кислотой после стадии (a) или (b) с получением гипса и марганца для утилизации или извлечения любым из методов на стадии (viii), никеля для извлечения любым из методов на стадии (viii) и кобальта.
8. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 1–7, который, в случае, когда сырьем является концентрат сульфидов меди, золота и серебра, состоит из следующих стадий:
- I) проведении стадий (i)-(x), включая проведение дополнительной стадии термической обработки отделенного остатка от выщелачивания под давлением или атмосферным окислением после стадии (iii) с целью улетучивания любых углеродистых минералов, при наличии таковых, и улавливания  $\text{CO}_2$ , выделяющегося в результате термической обработки, в том числе с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (vi), а также извлечения остаточной серы путем сублимации и конденсации;

- II) повторении стадий (ii)-(x) на кремнийсодержащем остатке со стадии (ix), при этом на стадии (ii) выщелачивание осуществляется путем неокислительного выщелачивания с помощью HCl с получением богатого золотом кремнийсодержащего остатка на повторной стадии (ix) и извлечением металлического серебра на повторной стадии (viii), при этом на стадии разделения (vii) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а металлическое серебро отделяется путем адсорбции и извлекается электролизом или восстановлением, в том числе водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), или электролизом солевого раствора;
- III) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом кремнийсодержащего остатка со стадии (ii) с помощью HCl на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива для выщелачивания, полученного с помощью генератора водорода на стадии (i) или электролиза солевого раствора с последующим повторением стадий (iii)-(x), при этом на стадии разделения (vii) к очищенным металлам добавляется серная кислота для удаления кальция, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а металлическое золото отделяется путем адсорбции и извлекается электролизом или восстановлением, в том числе водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), или электролизом солевого раствора;
9. Гидрометаллургический процесс по любому из пп.1–7, который, в случае, когда сырьем является флотационный концентрат никеля сульфида, содержащий золото и МПГ, состоит из следующих стадий:
- (А) проведении стадий (i)-(x), включая проведение дополнительной стадии термической обработки отделенного остатка от выщелачивания под давлением или атмосферным окислением после стадии (iii) в восстанавливающих условиях с использованием водорода, полученного с помощью генератора

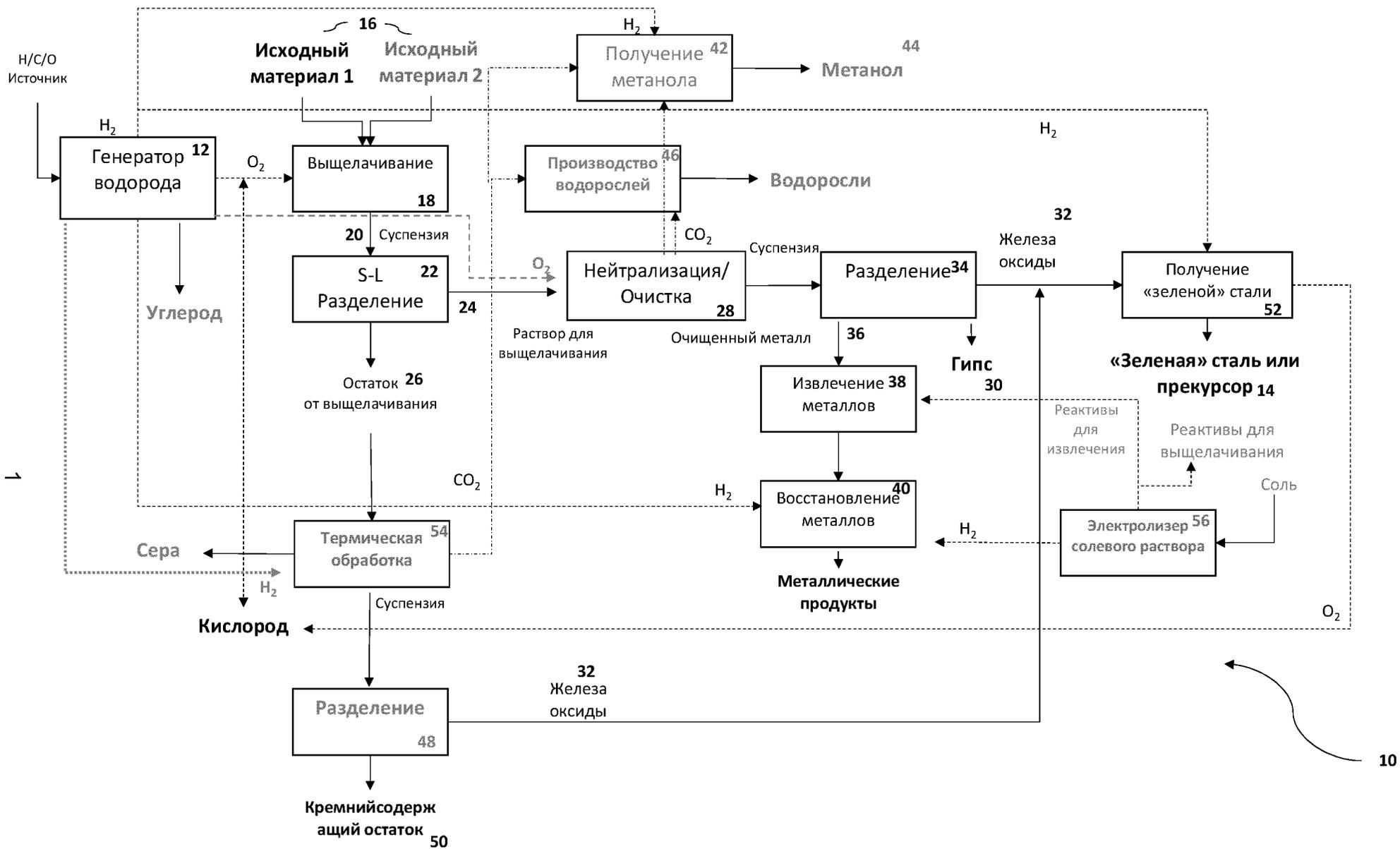
водорода на стадии (i), с целью улетучивания любых углеродистых минералов и улавливания  $\text{CO}_2$ , выделяющегося в результате термической обработки, в том числе с использованием аминов или других подходящих газопоглотителей в соответствии со стадией (vi), а также извлечения остаточной серы путем сублимации и конденсации с образованием богатого золотом /МПГ кремнийсодержащего остатка, на стадии (ix);

- (B) повторении стадий (ii)-(x) на богатом золотом /МПГ кремнийсодержащем остатке со стадии (ix) с использованием неокисляющего выщелачивания с помощью  $\text{HCl}$  на стадии (ii) с получением богатого золотом /МПГ кремнийсодержащего остатка на повторной стадии (ix) и удалении пустой породы и недргоценных металлов на повторной стадии (viii), на которой, после стадии разделения (vii), хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а также извлекаются цветные металлы;
- (C) проведении окислительного выщелачивания богатого золотом /МПГ кремнийсодержащего остатка со стадии (B) с помощью  $\text{HCl}$  на стадии (ii) в присутствии окислительного реактива, полученного с помощью генератора водорода на стадии (i) или электролиза солевого раствора с последующим повторением стадий (iii)-(x), при этом после стадии (vii) хлористоводородная кислота извлекается путем дистилляции с целью восстановления или возвращения в процесс, гипсовый продукт осаждается с целью извлечения, а после разделения, в том числе путем ионного обмена или экстракции растворителем, золото и МПГ извлекаются восстановлением, в том числе водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), или электролизом солевого раствора;

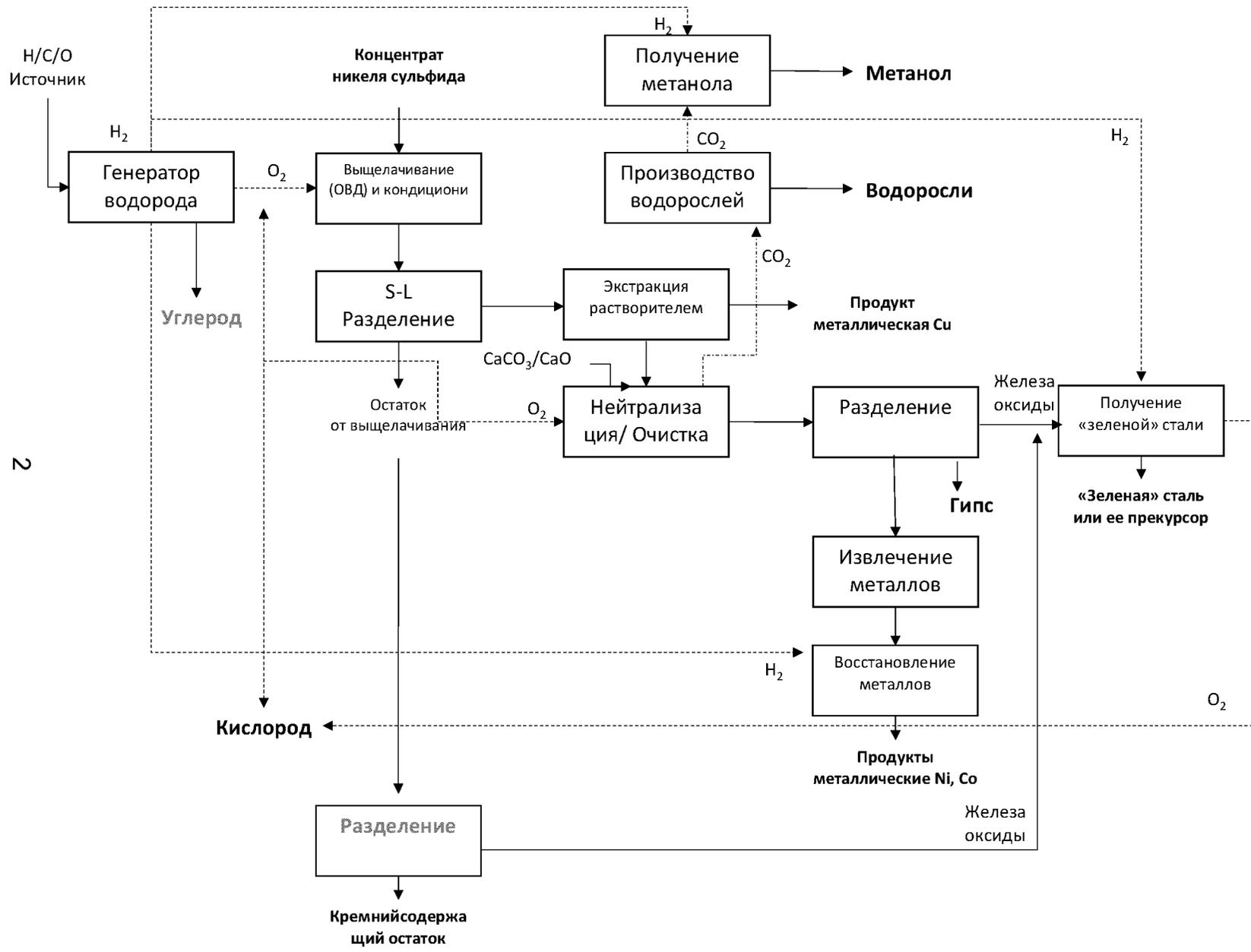
10. Гидрометаллургический процесс по п. 9, в котором на одной или всех стадиях (A), (B) или (C) стадия нейтрализации (v) включает в себя вторичную нейтрализацию путем добавления известняка и/или гашеной

или сухой извести с получением суспензии, содержащей осадок смеси никеля-кобальта/железа гидроксидов и гипс.

11. Гидрометаллургический процесс по любому из пп.8–10, при котором термическая обработка проводится при температуре от или около 80–750 °С и длится до 120 минут или при температуре от или около 300–700 °С и длится 10–30 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях.
12. Гидрометаллургический процесс по п.11, в котором термическая обработка включает в себя вторую термическую обработку, которая проводится при температуре от или около 500–1000 °С и длится до 120 минут или при температуре от или около 700–1000 °С и длится 30–120 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях.
13. Гидрометаллургический процесс по п.12, в котором термическая обработка включает в себя третью термическую обработку, которая проводится при температуре от или около 100–600 °С и длится до 240 минут или при температуре от или около 100–400 °С и длится 60–180 минут в окисляющих, нейтральных или восстанавливающих условиях.
14. Гидрометаллургический процесс по п.12 или п. 13, в котором термические обработки выполняются как отдельные стадии последовательного процесса термической обработки или как одна комбинированная.
15. Гидрометаллургический процесс по любому из пп. 8–14, в котором тепло вырабатывается водородом, полученным с помощью генератора водорода на стадии (i), сжиженным природным газом или другим углеводородным топливом, возобновляемой электроэнергией или их комбинации.



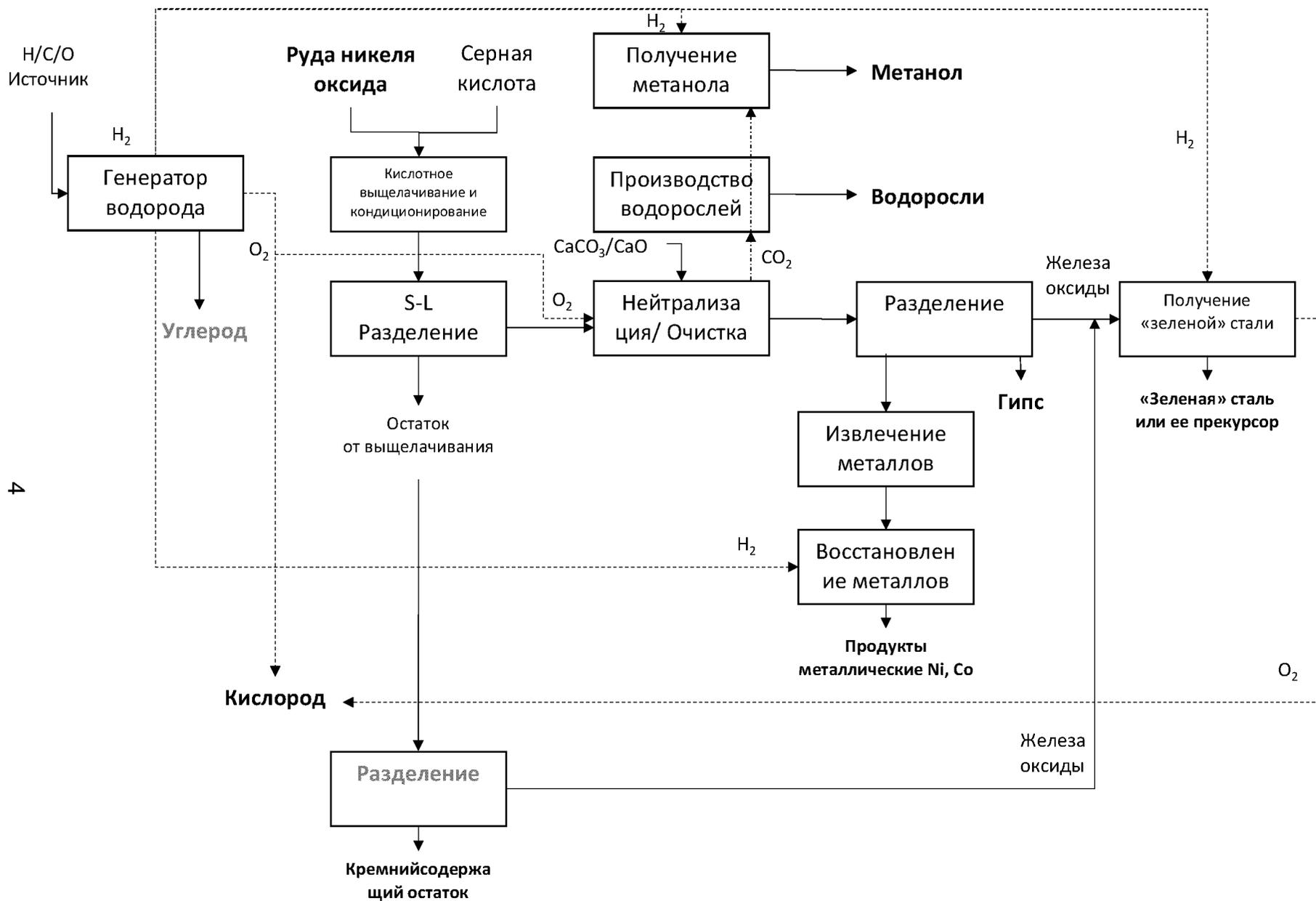
Фиг. 1



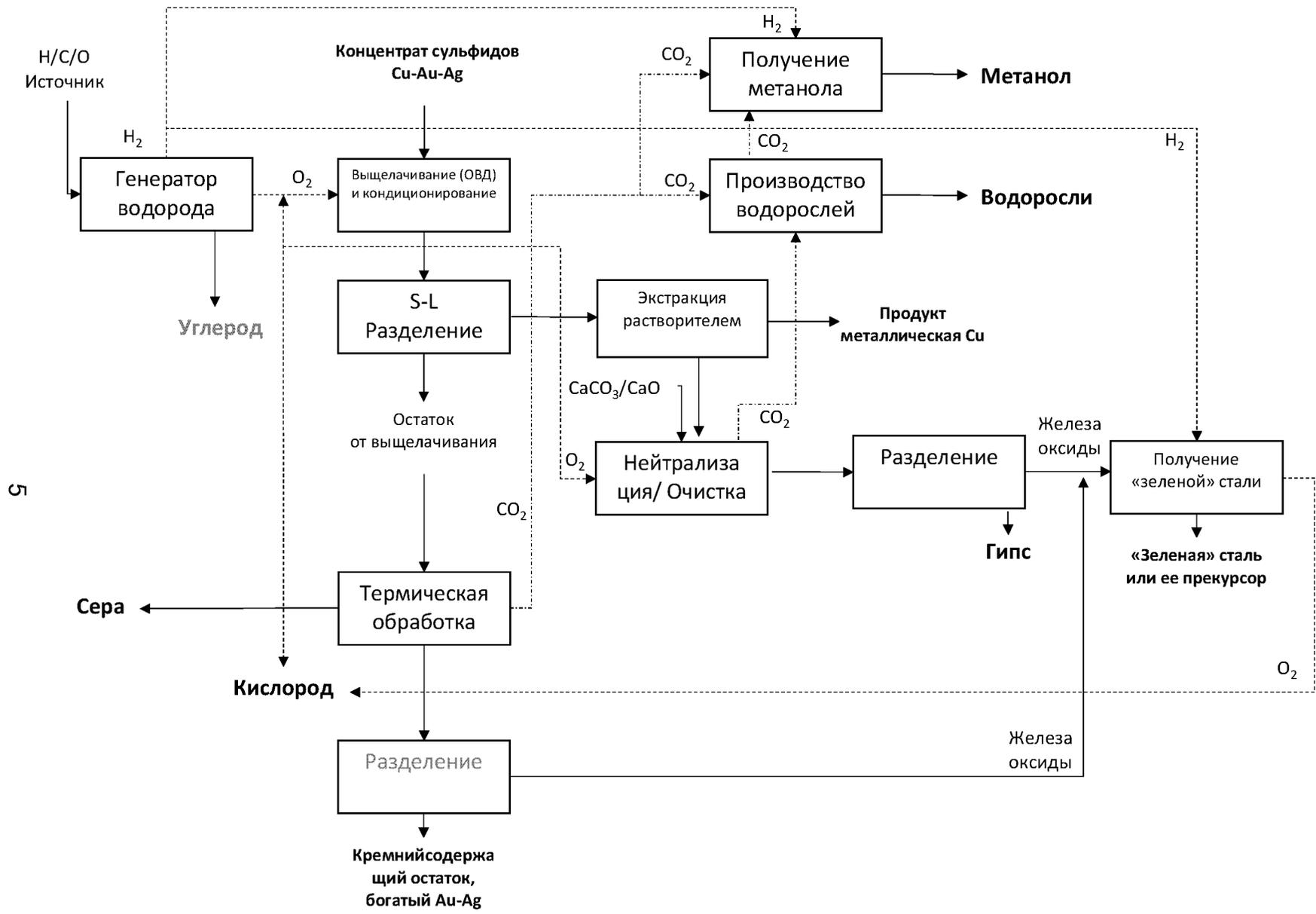
2

Фиг. 2

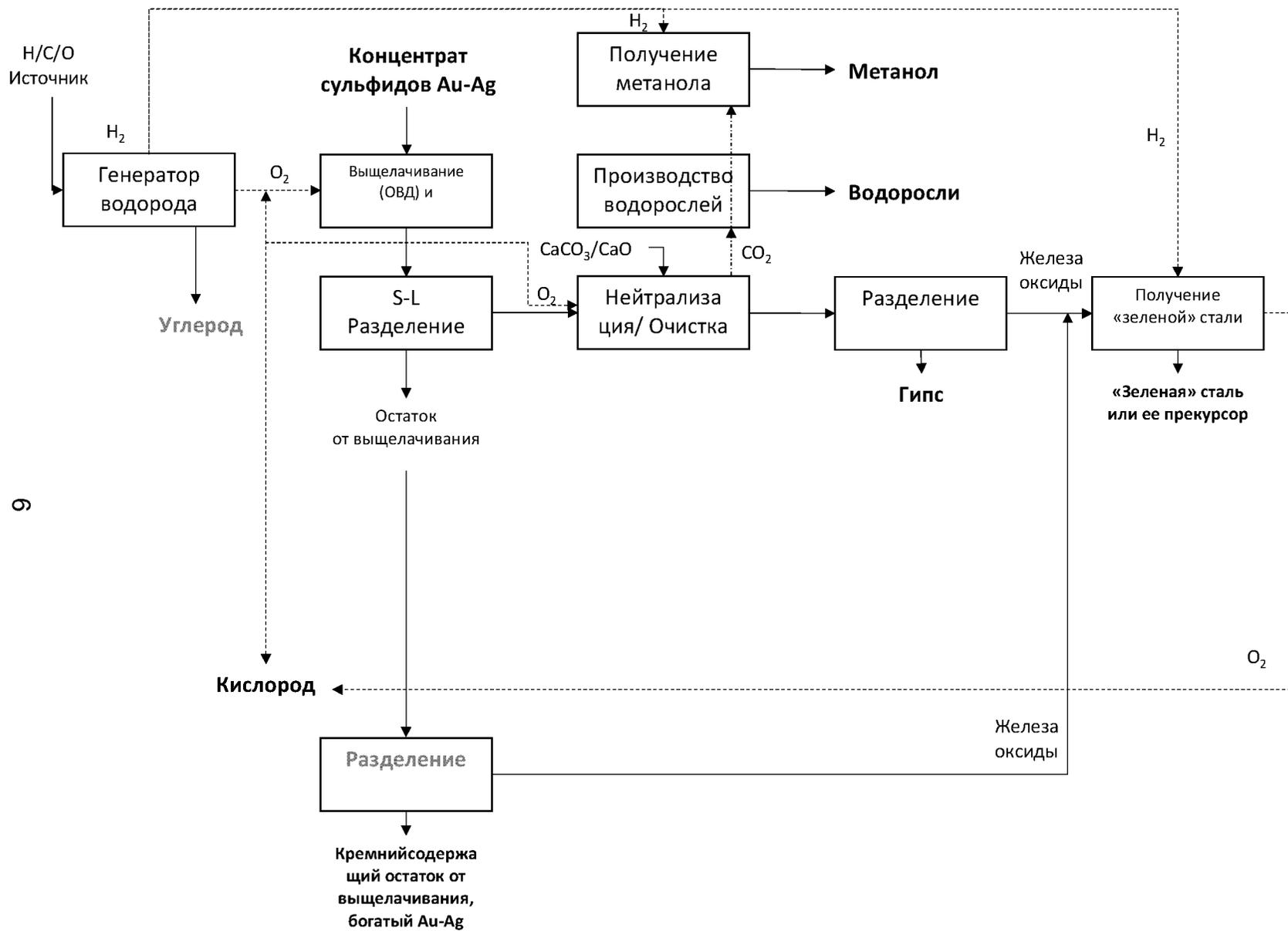




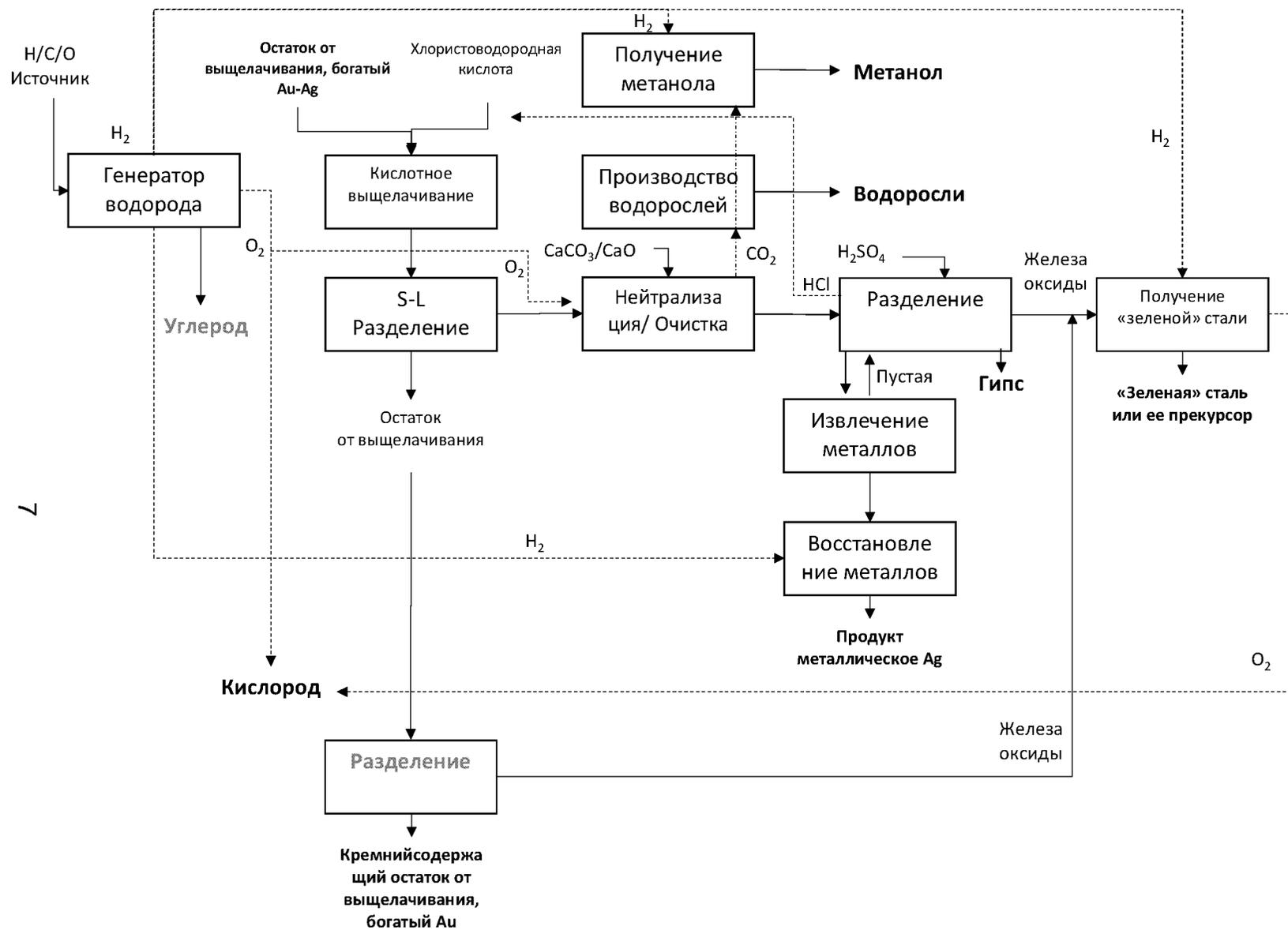
Фиг. 4



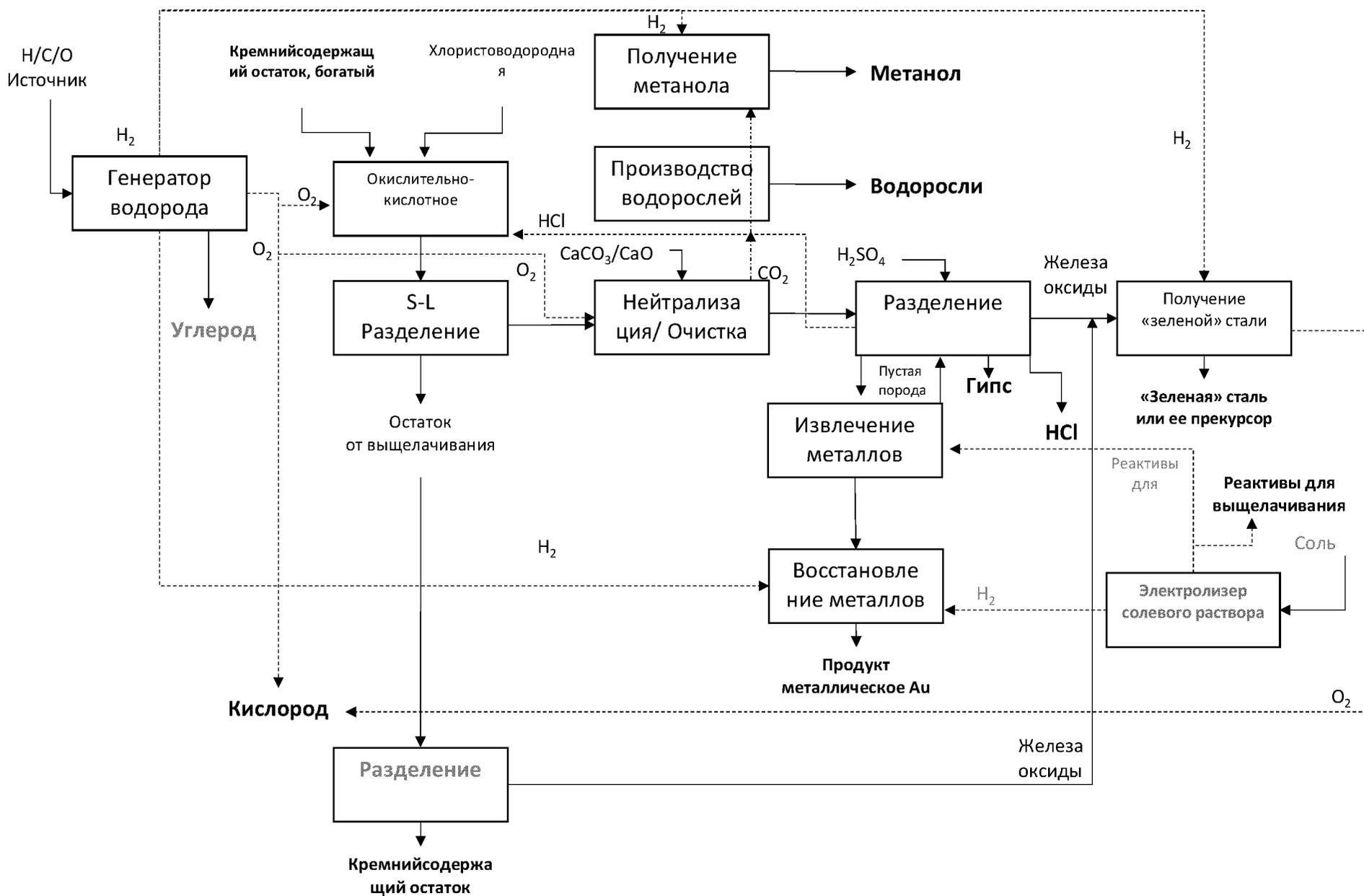
Фиг. 5



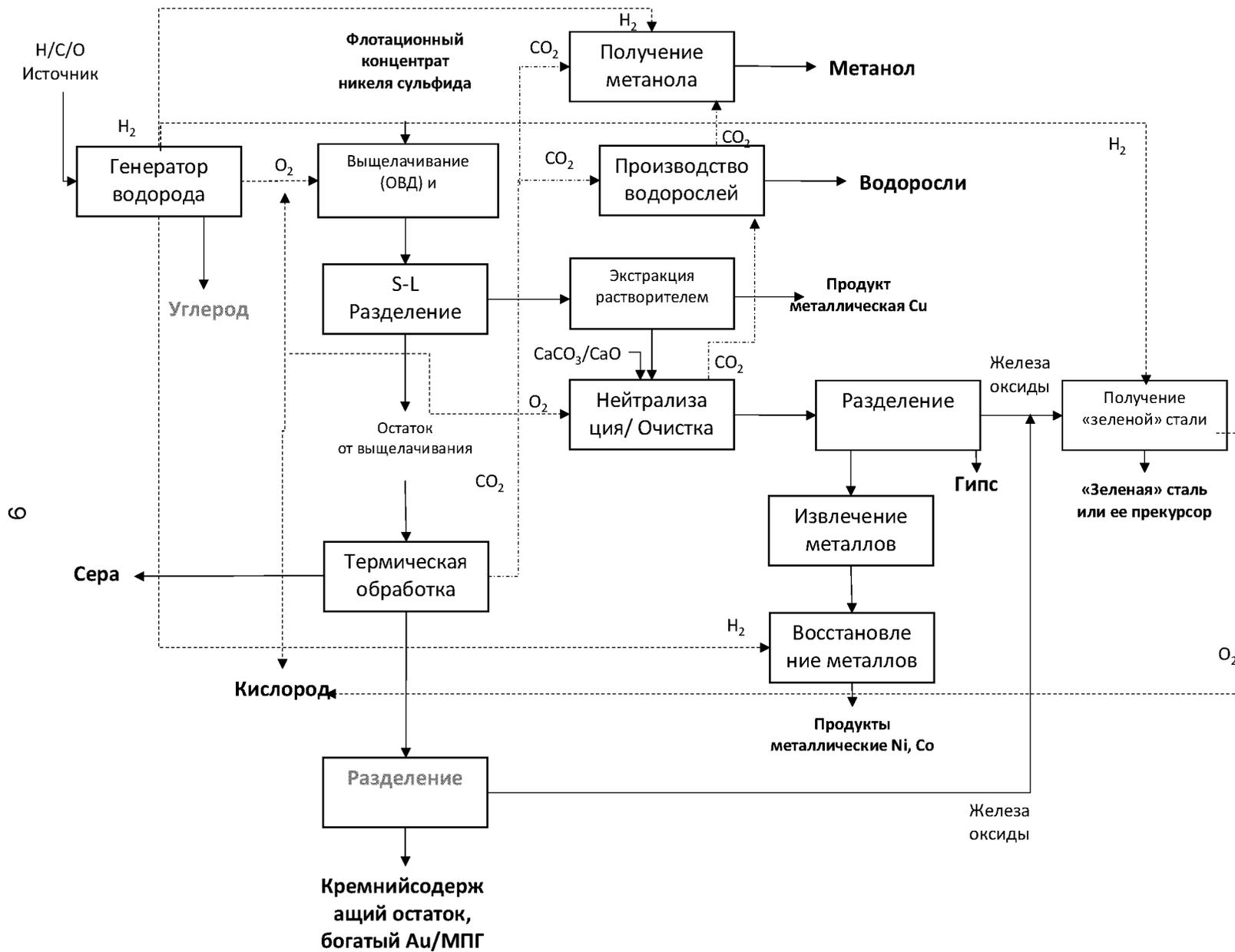
Фиг. 6



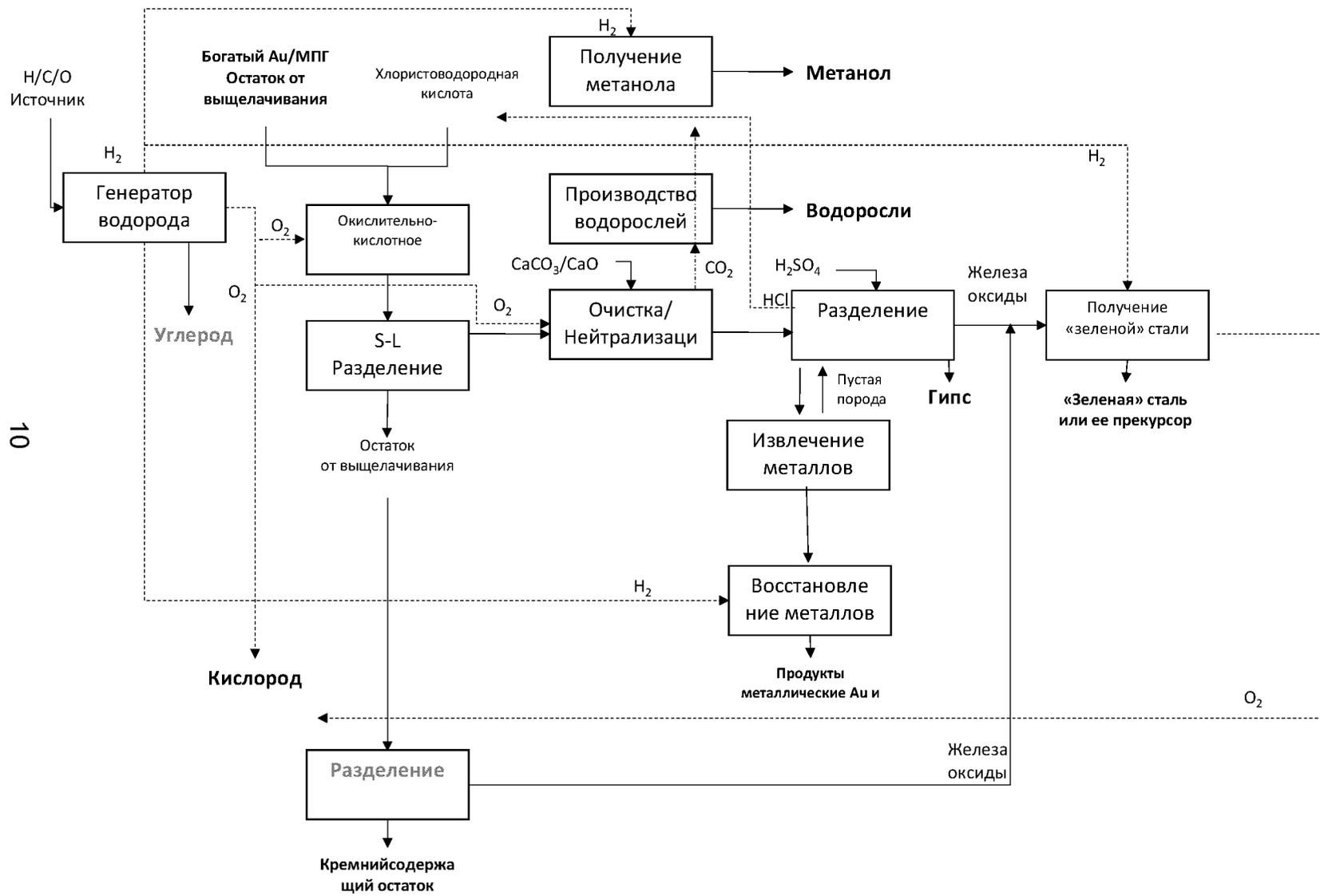
Фиг. 7



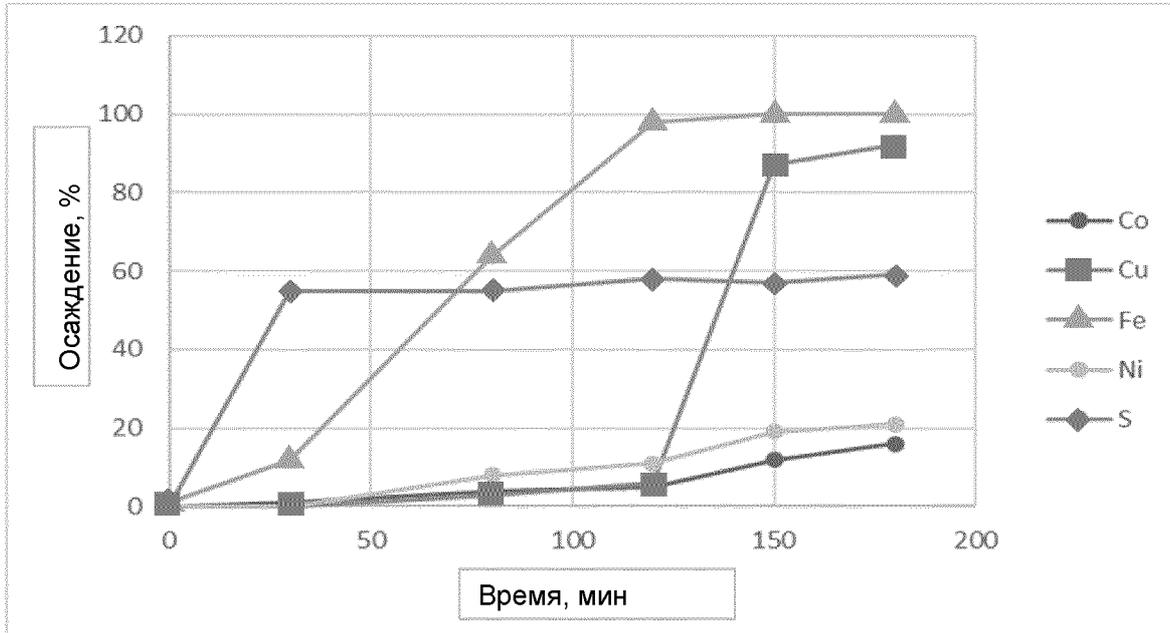
Фиг. 8



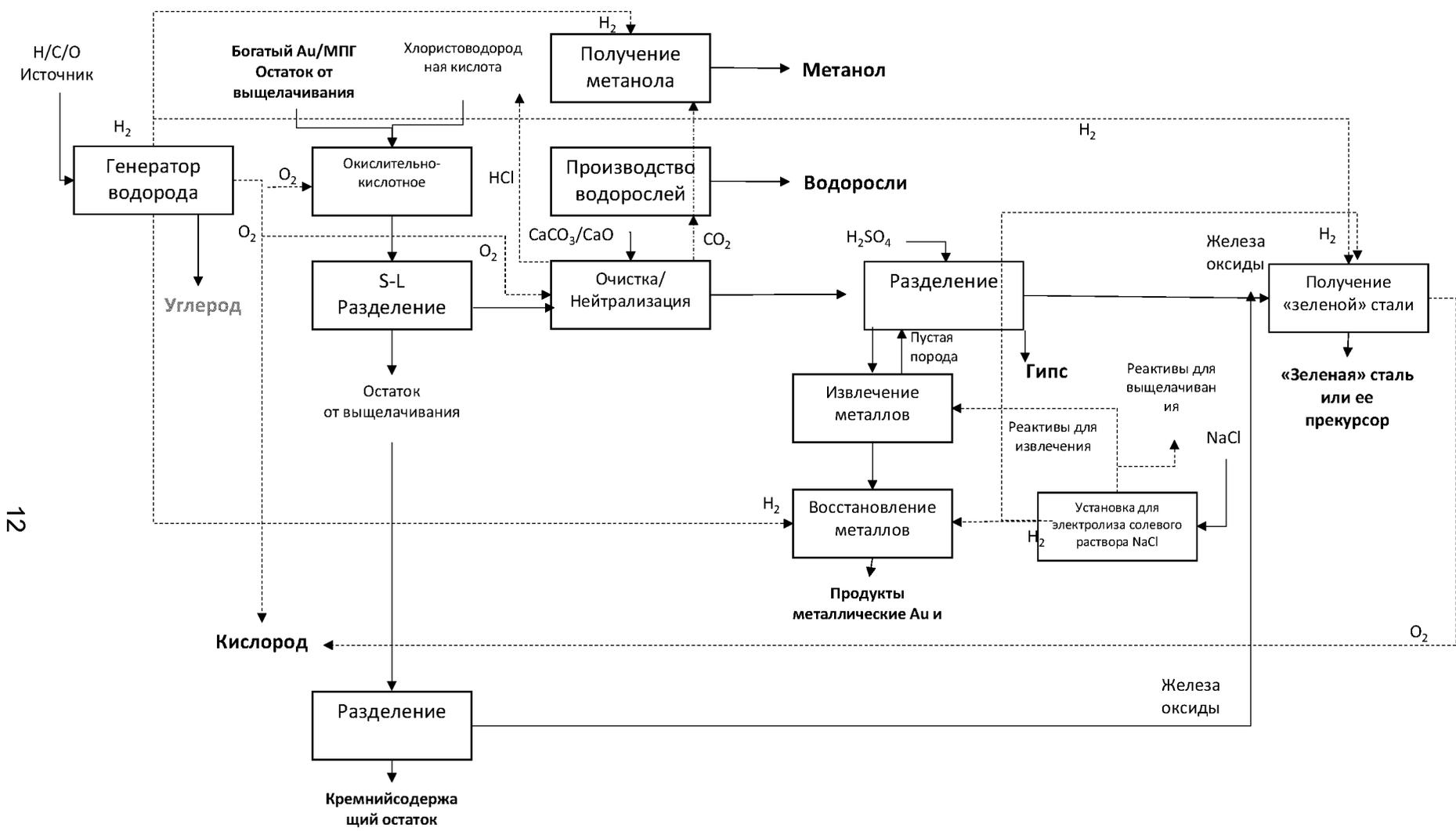
Фиг. 9



Фиг. 10

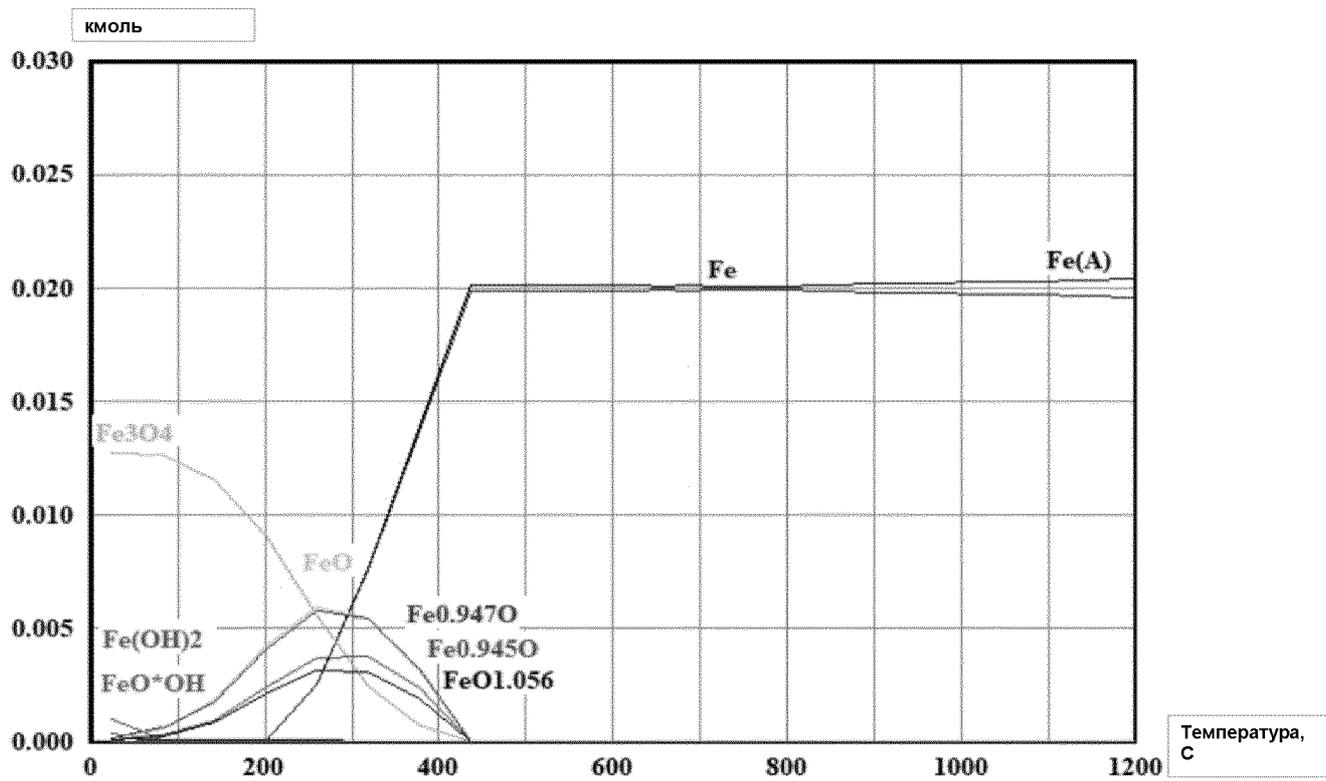


Фиг. 11

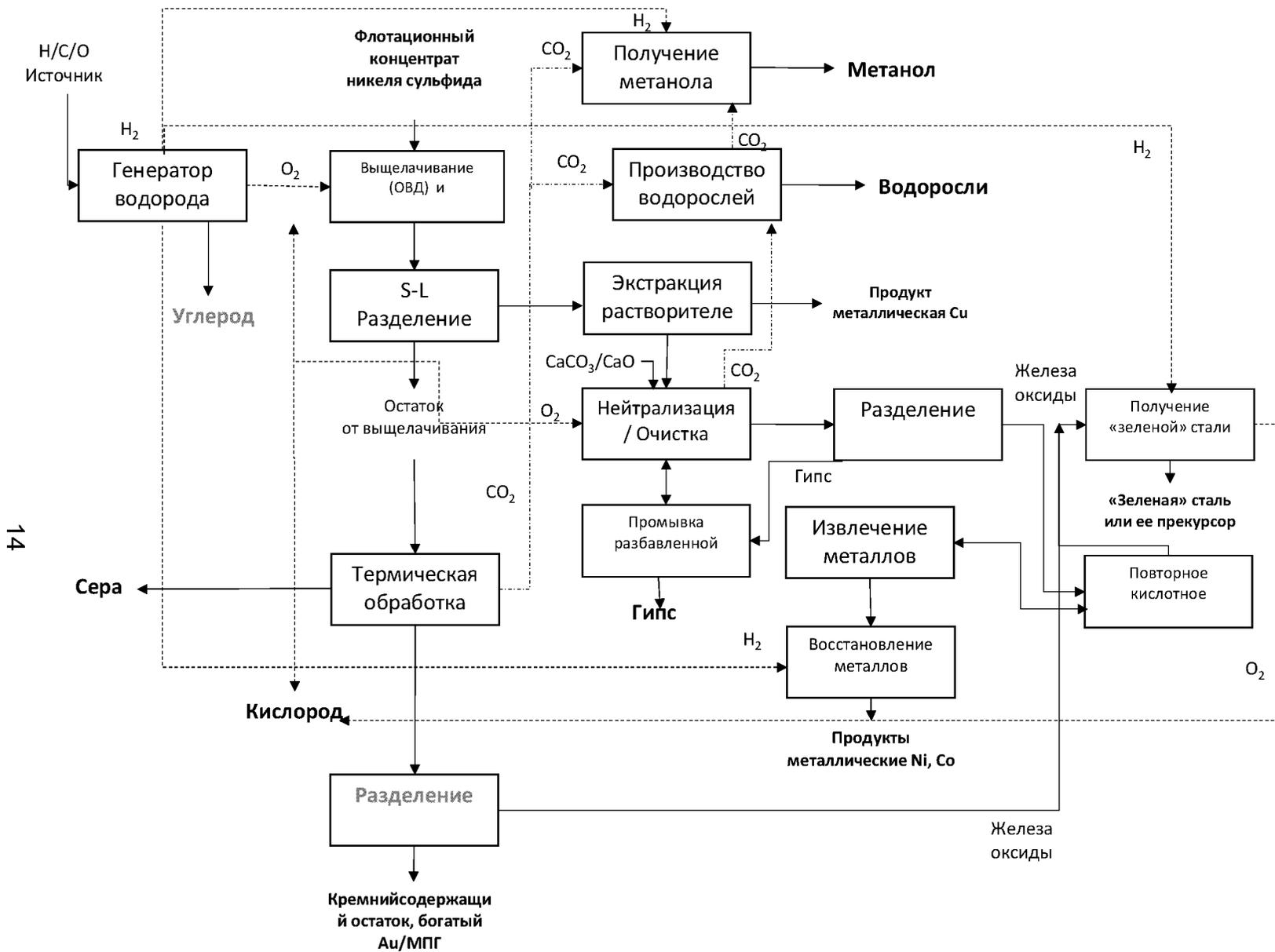


12

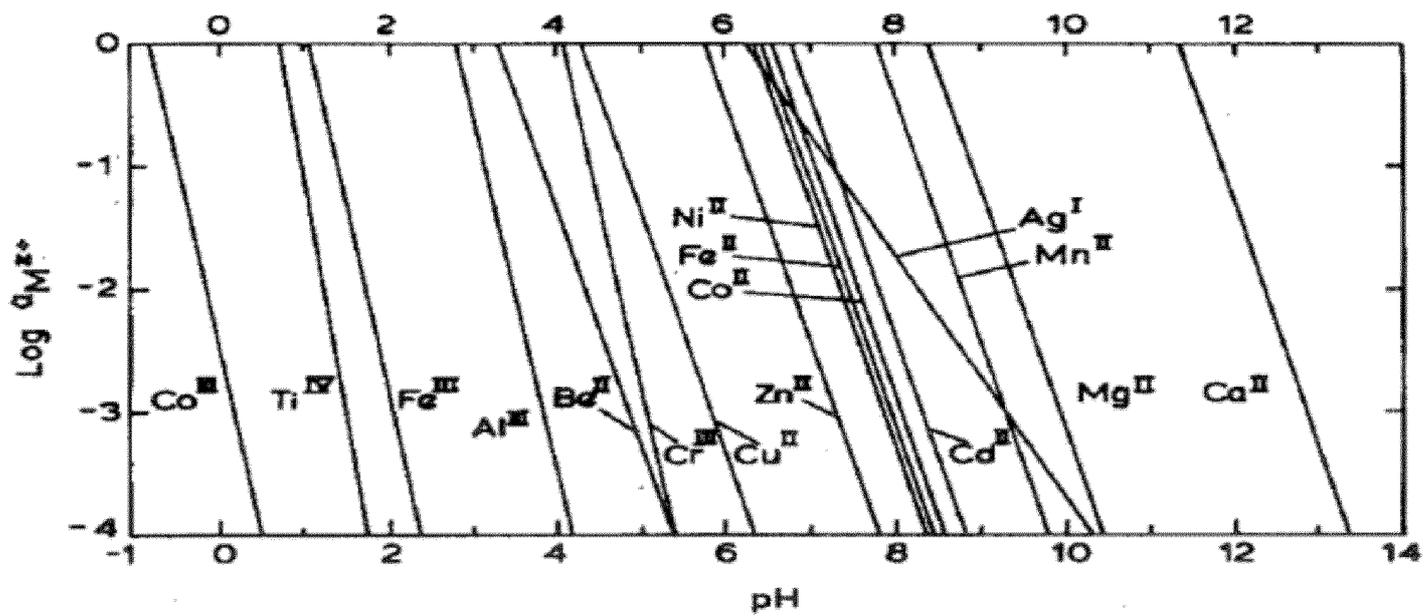
Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15