

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: 85401080.8

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 B 47/00**

②② Date de dépôt: 31.05.85

③① Priorité: 07.06.84 FR 8408924

④③ Date de publication de la demande:
18.12.85 Bulletin 85/51

⑧④ Etats contractants désignés:
DE GB

⑦① Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

⑦② Inventeur: **Pinto, Odile**
50, rue Henri Barbusse
F-92190 Meudon(FR)

⑦② Inventeur: **Scoazec, Henri**
158, Avenue du Général Leclerc
F-91190 Gif Sur Yvette(FR)

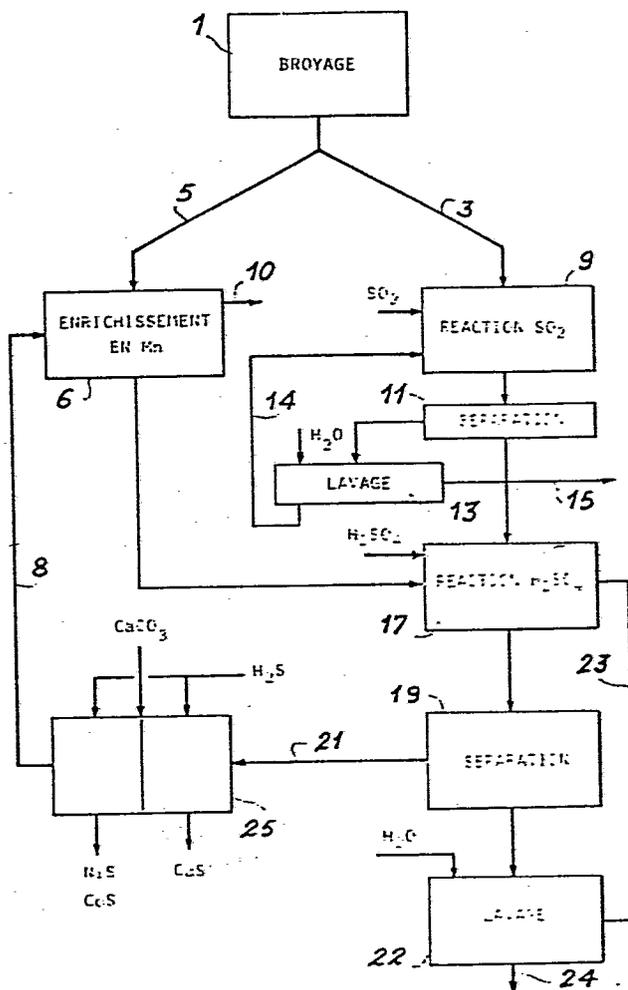
⑦④ Mandataire: **Mongrédien, André et al,**
c/o **BREVATOME 25, rue de Ponthieu**
F-75008 Paris(FR)

⑤④ **Procédé de traitement de minerais complexes de manganèse tels que les nodules marins.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de traitement d'un minéral complexe de manganèse tel que les nodules manganifères des grands fonds marins.

Après avoir broyé les nodules à traiter, on soumet une partie des nodules en (9) à l'action d'un agent réducteur tel que SO₂ pour obtenir une solution de sulfate manganéux. L'autre partie des nodules est enrichie en manganèse en (6), par mise en contact avec une solution de sulfate manganéux, puis soumise à un traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt (en 17) par réaction à chaud avec de l'acide surfurique et la solution du sulfate manganéux obtenue (en 9). On récupère ensuite le nickel, le cobalt et le cuivre de la solution par précipitation au moyen de H₂S.

Le fait de réaliser le traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt en présence de sulfate manganéux permet d'améliorer les rendements en nickels, en cuivre et surtout en cobalt.



Procédé de traitement de minerais complexes
de manganèse tels que les nodules marins

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de minerais complexes de manganèse tels que les nodules manganifères des grands fonds marins.

De façon plus précise, elle concerne un procédé permettant d'extraire avec de bons rendements le nickel, le cuivre et le cobalt présents dans les nodules manganifères et de régler à la valeur voulue la quantité de manganèse extraite des nodules traités.

Les nodules manganifères des grands fonds marins contiennent des quantités importantes de manganèse et de fer, des quantités mineures de nickel, de cobalt et de cuivre, et de faibles quantités d'autres éléments. Le nickel, le cuivre et le cobalt sont des métaux de grande valeur qu'il est intéressant d'extraire de ces nodules avec de bons rendements étant donné que les réserves connues de ces métaux diminuent significativement.

Parmi ceux-ci, le cobalt est particulièrement difficile à extraire par les procédés classiques avec de bons rendements sans que l'on obtienne simultanément une solubilisation importante du manganèse.

En effet, selon le procédé décrit dans le brevet français 2.156.079, on obtient une solubilisation simultanée du manganèse, du nickel, du cuivre et du cobalt en soumettant les nodules à une étape de réduction par l'anhydride sulfureux à chaud et à une étape de lixiviation par l'acide sulfurique à froid.

De même, dans le brevet américain 3.169.856 qui décrit un procédé comprenant lui aussi deux étapes, dont une première étape de réduction par l'anhydride sulfureux à froid pour solubiliser le manganèse, le nickel et le cuivre et une seconde étape de lixi-

viation de la phase solide restante par un acide pour récupérer le cobalt, il est impossible de régler la quantité de manganèse mise en solution et d'avoir de bons rendements en cobalt.

5 Or, bien que le manganèse soit un métal valorisable, il n'est pas toujours souhaitable de récupérer la totalité du manganèse présent dans les nodules traités.

10 Dans cet esprit, de nombreuses études proposent une récupération sélective du nickel et du cuivre, par attaque sulfurique à des températures inférieures à 100°C. On précise que conformément à ce qui a été dit précédemment, le cobalt n'est que peu extrait par ce procédé. Pour pallier cet inconvénient,
15 d'autres études ont été menées et semblent démontrer qu'en milieu sulfurique, l'attaque en autoclave à haute pression et haute température (250°C) reste la seule méthode de solubilisation sélective du nickel, du cuivre et du cobalt avec de bons rendements.

20 Par conséquent, parmi les buts de cette invention se trouve celui de créer un nouveau procédé perfectionné pour extraire des valeurs métalliques précieuses à partir de minerais complexes ou de nodules de manganèse ou de tout autre minerai contenant
25 par exemple une matrice d'oxyde de manganèse.

Un autre but est de créer un nouveau procédé perfectionné pour extraire le cobalt, lequel procédé peut apporter en plus une récupération des éléments nickel et cuivre avec d'excellents rendements.

30 Un autre but est de créer un nouveau procédé permettant d'extraire sélectivement le cobalt, le nickel et le cuivre en milieu sulfurique avec de bons rendements sans solubiliser le fer.

35 Un autre but est de créer un nouveau procédé permettant d'extraire en milieu sulfurique le cobalt

en plus du nickel et du cuivre avec de bons rendements, sans solubiliser le manganèse.

5 Un autre but est de créer un nouveau procédé permettant d'extraire le cobalt, le nickel, le cuivre avec de bons rendements sans solubiliser le fer, sans solubiliser le manganèse, sans faire intervenir des conditions d'attaque aussi sévères qu'une attaque sulfurique en autoclave à 250°C.

10 Il a été mis en évidence dans le brevet français n° 2 098 454 que la présence d'ions manganoux dans une solution de lixiviation ammoniacale permettait une solubilisation efficace du nickel et du cuivre. Il est mentionné également que la présence d'ions manganoux facilite la récupération du cobalt et du molybdène. Il est supposé qu'en milieu ammoniacal, le dioxyde de manganèse est réduit par les ions manganoux.

20 Dans un autre brevet français FR-A-2 156 079 qui a pour but la solubilisation du nickel, du cuivre, du cobalt et du manganèse contenus dans des nodules, il est indiqué que lors d'une attaque réductrice des nodules par SO_2 , la présence de sulfate manganoux a un effet favorable sur les rendements en nickel, cuivre et cobalt.

25 Cependant, dans ce dernier cas, il y a réduction du manganèse des nodules avec solubilisation dudit manganèse, ce qui constitue un inconvénient, car on recherche justement des procédés permettant de ne pas solubiliser le manganèse.

30 La présente invention a pour objet un procédé de traitement de minerais complexes de manganèse tel que des nodules manganifères des grands fonds marins, qui pallie cet inconvénient.

35 Le procédé, selon l'invention, de traitement d'un minerai complexe de manganèse tel que des

nodules manganifères, comprend les étapes suivantes :

- a) - broyer le minerai,
- 5 b) - séparer le minerai broyé en une première partie et une seconde partie,
- c) - préparer une première pulpe à partir de la première partie du minerai broyé,
- d) - faire réagir la première pulpe avec un agent réducteur pour obtenir une solution de sulfate manganeux,
- 10 e) - séparer la phase liquide, constituée par la solution de sulfate manganeux ainsi obtenue, de la phase solide de la première pulpe ainsi traitée,
- f) - préparer une seconde pulpe à partir de la seconde
- 15 g) - soumettre la seconde pulpe à un traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt en la faisant réagir à chaud avec de l'acide sulfurique et la solution de sulfate manganeux obtenue dans l'étape e),
- 20 h) - séparer la phase liquide et la phase solide de la seconde pulpe ainsi traitée, et
- i) - récupérer le nickel, le cuivre et le cobalt de la phase liquide séparée dans l'étape h).

25 Dans la présente invention, on utilise dans l'étape g) de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt, les ions manganeux provenant de la solution de sulfate manganeux obtenu dans l'étape e), dans des conditions où ces ions Mn^{2+} ne devraient pas pouvoir

30 agir comme réducteur de MnO_2 et où le milieu ne comporte pas de réducteur du dioxyde de manganèse.

Il est démontré dans l'invention que les ions manganeux, en milieu sulfurique, permettent l'extraction du cobalt avec de bons rendements et améliorent les rendements en nickel et en cuivre, dans des

35

conditions opératoires où l'acide sulfurique seul donne des rendements médiocres, notamment en cobalt. On suppose que dans ce cas, il s'agit d'un équilibre complexe faisant intervenir un mécanisme d'oxydo-réduction entre, d'une part, le cobalt en solution et le manganèse du minerai ou du nodule et, d'autre part, le cobalt adsorbé ou piégé dans le manganèse du minerai ou des nodules et le manganèse en solution. Le fait d'ajouter des ions Mn^{2+} dans la solution d'attaque sulfurique permet d'enrichir cette solution et de déplacer ainsi l'équilibre en faveur de la solubilisation du cobalt.

De même, les rendements en nickel et en cuivre sont favorablement influencés, probablement grâce à des phénomènes d'échanges d'ions existant en présence d'ions manganoux.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on enrichit en manganèse la seconde partie du minerai broyé avant de soumettre celle-ci au traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt.

Dans ce but, on met la seconde partie du minerai broyé en contact avec une solution de sulfate manganoux afin de fixer sur ce minerai broyé au moins une partie du manganèse de cette solution et d'enrichir ainsi le minerai broyé en manganèse.

Avantageusement, la solution de sulfate manganoux est saturée en H_2S .

Aussi, de préférence, lorsque l'on traite successivement plusieurs lots de minerai, on utilise comme solution de sulfate manganoux, la solution saturée en H_2S obtenue à la fin de l'étape i) de traitement du lot précédent. Ainsi, lorsque l'on traite successivement un premier lot et un deuxième lot de mine-

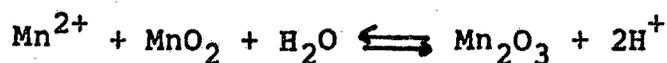
rai broyé, la solution de sulfate manganéux utilisée pour enrichir en manganèse la seconde partie du minerai broyé provenant du deuxième lot de minerai, est constituée par la solution obtenue après récupération du nickel, du cuivre et du cobalt, à la fin de l'étape i) de traitement du premier lot de minerai.

En effet, lors de l'étape i), on sépare généralement le nickel, le cuivre et le cobalt de la phase liquide par précipitation des sulfures correspondants au moyen de H_2S et après séparation de ces précipités, on obtient en fin de traitement une solution de sulfate manganéux saturée en H_2S qui peut être réutilisée pour le traitement du lot de minerai suivant.

Cette solution de sulfate manganéux a une teneur en sulfate manganéux très inférieure à celle que l'on doit utiliser pour la réalisation de l'étape g). Aussi, il aurait été nécessaire de la concentrer pour pouvoir l'utiliser dans l'étape g), mais la concentration par évaporation est exclue en raison du coût énergétique qu'elle impose.

Selon l'invention, on a mis au point une autre méthode de recyclage de la solution de sulfate manganéux obtenue en fin de traitement. Cette méthode met en oeuvre un mécanisme d'oxydoréduction permettant de concentrer les ions manganéux sous forme de Mn_2O_3 par réaction avec le dioxyde de manganèse présent dans le minerai complexe de manganèse, puis un mécanisme de dismutation de Mn_2O_3 en Mn^{2+} par passage en milieu acide lors de l'étape g) de traitement de solubilisation par l'acide sulfurique.

En effet, pour des valeurs de pH de l'ordre de 6 à 7, les ions manganéux sont oxydés par l'oxyde manganéux MnO_2 du minerai complexe ou des nodules en Mn_2O_3 selon le schéma réactionnel suivant :



Sachant qu'un nodule manganifère contient généralement 29% de manganèse essentiellement à l'état de MnO_2 , l'oxydation d'une solution de sulfate manganeux à des pH de 6 à 7 peut être envisagée. Cependant, il existe un seuil de saturation du nodule en manganèse, qui est fonction de la concentration en ions manganeux et du rapport de pulpe, c'est-à-dire du rapport de la masse de solution à la masse de nodules broyés.

Lors de l'étape suivante g), de traitement de la seconde pulpe par l'acide sulfurique à chaud, on resolubilise une partie des ions manganeux précédemment fixés sur les nodules par dismutation de Mn_2O_3 en Mn^{2+} et MnO_2 . Cependant, la présence de certains ions peut inhiber totalement ou partiellement cette réaction de dismutation et les rendements de solubilisation obtenus ne permettent pas de remettre en solution la quantité totale d'ions manganeux fixés précédemment, quelles que soient la température et la quantité d'acide sulfurique utilisées dans cette étape.

Néanmoins, ce mode de recyclage permet de réutiliser une partie du sulfate manganeux évacué à la suite de l'étape i) et d'obtenir à la suite de l'étape h) une phase solide enrichie en manganèse à partir de laquelle on pourra récupérer la quantité souhaitée de manganèse.

Selon une variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, qui est utilisable dans le cas où la solution de sulfate manganeux obtenue en fin de traitement n'est pas recyclée au stade de production de la seconde pulpe, on soumet la seconde partie du minerai broyé à une étape de lavage par l'acide sulfurique à la température ambiante pour éliminer la ma-

jeure partie des éléments alcalins et des éléments alcalinoterreux, on sépare la phase solide de la phase liquide de lavage et l'on prépare ladite seconde pulpe à partir de la phase solide ainsi séparée.

5 Lorsque l'on effectue un recyclage de la solution de sulfate manganoux, la réalisation de cette étape préliminaire de lavage à l'acide sulfurique n'est pas nécessaire, car on élimine la majeure partie des éléments alcalins et des éléments alcalinoterreux
10 lors de la mise en contact du minerai broyé avec la solution de sulfate manganoux.

 Selon l'invention, on réalise l'étape d) de préparation d'une solution de sulfate manganoux en faisant réagir la première pulpe avec un agent réducteur
15 minéral ou organique approprié tel que SO_2 , H_2S , les hydrates de carbone et les alcools.

 De préférence, on réalise cette étape en faisant réagir la première pulpe avec de l'anhydride sulfureux.

20 Cependant, on peut aussi réaliser cette étape en faisant réagir la première pulpe avec de l'acide sulfurique en présence d'un agent réducteur organique constitué, par exemple, par un hydrate de carbone comme le saccharose, d'autres saccharides comme les mono-
25 saccharides, les oligosaccharides et les polysaccharides, un alcool, un polyalcool, ou encore de l'urée.

 Dans ce cas, on utilise l'agent réducteur organique pour réduire le manganèse de l'état d'oxydation (IV) à l'état d'oxydation (II). Ainsi, on peut
30 solubiliser le manganèse, ce qui nécessite la consommation d'ions sulfate et par conséquent la consommation d'acide sulfurique. De ce fait, le pH de la pulpe augmente, et, selon la quantité d'acide sulfurique présente initialement et la quantité d'agent organique
35 ajoutée à la pulpe, on peut augmenter le pH de la

solution jusqu'à atteindre le pH nécessaire à la précipitation, sous la forme d'hydroxyde de fer, du fer solubilisé provenant du minerai. Cependant, si cette augmentation est importante, on obtient également une
5 précipitation du cuivre solubilisé provenant du minerai.

Aussi, on utilise de préférence, des quantités d'acide sulfurique et d'agent réducteur organique telles que l'on atteint le pH de précipitation du fer (sensiblement 2) sans atteindre le pH de précipitation
10 du cuivre (sensiblement 4 à 5).

Pour obtenir la totalité de la précipitation du fer présent dans les nodules, on utilise de préférence un agent réducteur organique puissant, par exemple un agent réducteur organique possédant plusieurs
15 fonctions réductrices comme les saccharides et les polyalcools.

De préférence, on utilise du saccharose.

Dans ce cas, les quantités de saccharose généralement utilisées sont inférieures à 500 kg par tonne de minerai ou de nodules traités et, avantageusement de 200 à 400 kg par tonne de minerai ou de nodules traités. La quantité d'acide sulfurique utilisée est de préférence de 700 à 850 kg par tonne de
20 minerai ou de nodules traités si l'on veut dissoudre le nickel, le cuivre, le cobalt et le manganèse avec un rendement atteignant pratiquement 100% ; sinon on peut utiliser des quantités plus faibles. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'on utilise
25 327 kg de saccharose et 750 à 800 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai ou de nodules. On précise que la solubilisation du manganèse nécessite à elle seule 500 à 550 kg d'acide sulfurique. Il reste donc 200 à 250 kg d'acide pour les autres éléments.

Lorsque l'agent réducteur est constitué par
35 de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique, on

utilise avantageusement de 100 à 700 kg d'alcool par tonne de minerai traité et de 700 à 850 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai traité.

5 A la fin de cette étape, on obtient donc une solution de sulfate manganéux contenant également le nickel, le cuivre et le cobalt présents dans le minerai traité. Cette solution peut être utilisée directement pour l'étape g) qui consiste à soumettre la seconde pulpe à un traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt par réaction avec de
10 l'acide sulfurique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé qui est un diagramme illustrant la mise en oeuvre du procédé de l'invention pour le traitement de nodules manganifères.
15

Comme représenté sur ce diagramme, on commence par broyer (en 1) les nodules manganifères à une granulométrie appropriée par exemple de 750 μm . On précise que cette taille de grains n'est pas critique, car le procédé s'applique aussi bien à des granulométries inférieures qu'à des granulométries supérieures, les variations de granulométrie n'ayant pas une influence prépondérante sur le rendement d'extraction des métaux. Après broyage, on sépare les nodules en deux parties, une première partie (en 3) qui sera soumise à l'attaque par SO_2 pour solubiliser le manganèse et une seconde partie (en 5) qui sera soumise au traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt par H_2SO_4 . Etant donné que le broyage est réalisé en milieu aqueux, la première partie se trouve sous la forme de pulpe et on règle à la valeur voulue le rapport de pulpe par addition d'eau.
20
25
30
35

Le rapport de pulpe est défini par le rapport de la masse d'eau douce ou d'eau de mer à la masse

de nodules broyés, et il doit être tel que la pulpe se comporte comme un fluide, mais de préférence aussi faible que possible de façon à traiter des volumes minimaux de pulpe.

5 Généralement, pour cette première pulpe, on utilise un rapport de pulpe allant de 2 à 5.

On fait alors réagir la première pulpe avec de l'anhydride sulfureux (en 9) pour obtenir une solution de sulfate manganeux, ce qui conduit également à la solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt présents dans cette première pulpe. Cette réaction est effectuée à la température ambiante en injectant dans la pulpe la quantité voulue d'anhydride sulfureux, par exemple par bullage, tout en maintenant une agitation régulière de la pulpe. La quantité d'anhydride sulfureux injecté est calculée en tenant compte de la stoechiométrie de la réaction de sulfatation du bioxyde de manganèse par l'anhydride sulfureux de façon à dissoudre pratiquement la totalité du manganèse. Généralement, on obtient un rendement de 95%. On sépare alors (en 11) la phase solide de la phase liquide, on soumet la phase solide à un lavage (en 13) en recyclant (en 24) les eaux de lavage à l'étape de réduction par SO_2 ; la phase solide résiduelle qui constitue les stériles est rejetée (en 15); elle contient généralement environ 5% du manganèse présent dans les nodules de la première pulpe.

La seconde partie 5 des nodules broyés qui est également sous la forme de pulpe, constitue la seconde pulpe. Elle est tout d'abord enrichie en manganèse dans une installation à trois étages 6 dans laquelle elle est mise en contact à contre-courant avec une solution de sulfate manganeux saturé en H_2S arrivant en 8. Au cours de ce traitement, la solution aqueuse s'appauvrit en manganèse et s'enrichit en élé-

ments alcalins et alcalinoterreux provenant des nodules broyés. Cette solution est évacuée en 10. A la suite de ce traitement, la seconde pulpe de nodules broyés est soumise au traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt réalisé dans l'autoclave 17.

Comme dans le cas du traitement par SO_2 , le rapport de pulpe doit être tel que la pulpe se comporte comme un fluide, mais de préférence aussi faible que possible, de façon à traiter des volumes minimaux de pulpe. Toutefois, un rapport de pulpe trop faible limite le rendement d'extraction en cuivre. Généralement, on utilise un rapport de pulpe allant de 2 à 5 et, de préférence un rapport de pulpe égal à 2 ou 3.

On réalise alors le traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt en faisant réagir (en 17) cette seconde pulpe avec de l'acide sulfurique et la solution de sulfate manganoux provenant de 11 obtenue par traitement de la première pulpe par SO_2 .

Les quantités de sulfate manganoux utilisées pour cette réaction peuvent varier dans un large intervalle. Toutefois, à partir d'un certain seuil, l'utilisation de quantités plus importantes n'améliore pas les résultats obtenus en ce qui concerne l'extraction du cobalt.

Généralement, la quantité de sulfate manganoux présente en solution lors de ce traitement est de 50 à 400 kg par tonne de minerai broyé, et de préférence de 50 à 250 kg par tonne de minerai broyé. La quantité de H_2SO_4 est généralement de 150 à 500 kg par tonne de minerai broyé, et de préférence de 300 à 500 kg par tonne de minerai broyé. Elle peut être éventuellement introduite de façon à maintenir en continu un pH peu acide, car ceci est favorable à la non solubilisation du fer.

De préférence, on réalise le traitement de solubilisation à chaud dans un autoclave à moyenne ou haute pression, par exemple sous une pression de 7 à 40 bars, et on opère à des températures de 100 à 250°C, de préférence de 150 à 200°C, et mieux encore de 180°C. Généralement, on préchauffe l'autoclave à 100°C par de la vapeur vive, puis on chauffe l'ensemble à la température finale désirée par de la vapeur vive de façon à atteindre le rapport de pulpe favorable à une bonne attaque. On maintient ensuite cette température pendant la durée désirée qui est généralement de 1 à 8 h, ce qui permet d'obtenir une solubilisation satisfaisante du nickel, du cuivre et du cobalt. On soumet ensuite la seconde pulpe sortant de l'autoclave à une séparation (en 19) afin d'obtenir (en 21) une phase liquide contenant surtout du nickel, du cuivre et du cobalt. On soumet alors la phase solide à un lavage par de l'eau (en 22), l'eau de lavage pouvant être recyclée (en 23) totalement ou en partie dans l'autoclave pour le traitement de solubilisation du cuivre, du nickel et du cobalt par l'acide sulfurique. La phase solide 24 lavée est rejetée ensuite sous la forme de stériles qui constituent les résidus manganifères ayant une teneur en manganèse plus importante que le minerai de départ. A partir de la phase liquide séparée (en 21) on peut récupérer, par différents traitements, le nickel, le cuivre et le cobalt. Généralement, ceci est réalisé par précipitation des sulfures correspondants en 25. Tout d'abord, on réalise une précipitation du sulfure de cuivre CuS au moyen de H_2S , puis on ajuste le pH de la solution résiduelle au moyen de carbonate de calcium pour précipiter ensuite les sulfures de nickel et cobalt par action de H_2S . Après la séparation des précipités, la solution obtenue qui contient du sulfate manganoux est

recyclée (en 8) au stade de préparation de la seconde pulpe.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, les quantités de nodules broyés réparties respectivement dans la première partie et la seconde partie du minerai broyé sont choisies de façon à avoir la quantité voulue de sulfate manganoux pour l'étape du traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt effectuée sur la seconde pulpe. Cette quantité, qui est généralement de 50 à 250 kg de sulfate manganoux en solution par tonne de minerai broyé, est apportée, d'une part, par la solution de traitement de la première pulpe par SO_2 , et par les ions manganoux qui repassent en solution sulfurique et qui proviennent de l'enrichissement en manganèse du minerai utilisé pour préparer la seconde pulpe.

Pour obtenir la quantité voulue de sulfate manganoux, on divise généralement le minerai en une première partie qui représente 10 à 15% en poids du minerai traité, la deuxième partie représentant de 85 à 90% du minerai traité.

Dans l'exemple de réalisation donné sur la figure, on traite une tonne de nodules broyés répartis de la façon suivante : 121 kg pour la première partie de nodules et 879 kg pour la deuxième partie, ce qui correspond à des teneurs en manganèse de 35,1 kg pour la première partie et de 255 kg pour la seconde partie. Lors du traitement de la première pulpe par SO_2 , le rendement est de 95% et 33,3 kg de manganèse passent en solution. Pour la préparation de la seconde pulpe, l'enrichissement du minerai par la solution de sulfate manganoux recyclé conduit à une teneur en manganèse de 309 kg. Lors du traitement de solubilisation par l'acide sulfurique, 7% du manganèse fixé sur le minerai de la seconde pulpe repasse en solution et

l'on réalise ainsi le traitement de solubilisation par H_2SO_4 en utilisant 55 kg de manganèse, soit 150 kg de sulfate manganoux.

5 A la suite de cette étape, la phase solide récupérée (en 24) a une teneur en manganèse de 35%, ce qui correspond à 288,3 kg de manganèse.

10 On peut récupérer la quantité voulue de manganèse à partir de cette phase solide, sous forme de ferro ou silicomanganèse, par des traitements pyrométallurgiques classiques directs, après une étape de bouletage.

15 On peut également envisager de fabriquer du manganèse métallique pur ou du MnO_2 pur en passant par l'intermédiaire d'une solubilisation, par exemple en soumettant à une réduction une partie ou la totalité de la phase solide récupérée.

20 Dans ce but, on peut préparer une pulpe à partir de la phase solide et la soumettre à une réduction par un agent réducteur approprié tel que SO_2 , H_2S , un hydrate de carbone ou un alcool.

On peut en particulier faire réagir cette pulpe avec de l'acide sulfurique en présence d'un agent réducteur organique tel qu'un hydrate de carbone ou un alcool.

25 Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer le procédé de l'invention.

EXEMPLE 1

30 Cet exemple illustre la fixation du manganèse présent dans une solution de sulfate manganoux sur des nodules broyés.

35 Dans cet exemple, on réalise la mise en contact de nodules broyés avec la solution de $MnSO_4$ à contre-courant pour obtenir une autorégulation du pH par la basicité du nodule. En effet, l'oxydation des nodules par Mn^{2+} libère une acidité équivalente à la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la neutra-

lisation des métaux alcalins et alcalinoterreux présents dans les nodules.

De plus, le fait d'opérer à contre-courant permet d'obtenir une épuration maximale en manganèse de la solution et un enrichissement maximal en manganèse du nodule.

On réalise cette mise en contact à contre-courant dans trois étages avec une solution de sulfate manganeux contenant 25 g.l^{-1} de manganèse, un rapport de pulpe égal à 3 et un temps de séjour d'une heure dans chaque étage. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 annexé.

Dans ces conditions, le rendement de fixation du manganèse est de 71%. La teneur du nodule en manganèse est alors de 32,6% et la concentration en Mn de la solution sortante est de 7 g.l^{-1} .

Toutefois, si l'on opère avec une solution de sulfate manganeux contenant 25 g.l^{-1} de manganèse saturée en H_2S comme c'est le cas de la solution récupérée à la fin du traitement des nodules, après la précipitation par H_2S , le rendement de fixation est de 84%. La teneur en manganèse du nodule est alors de 33,2% et la concentration en manganèse de la solution sortante de $5,5 \text{ g.l}^{-1}$.

Si l'on utilise dans les mêmes conditions une installation comportant quatre étages avec un rapport de pulpe de 3 et une teneur en manganèse de la solution de sulfate manganeux de 25 g.l^{-1} ou 15 g.l^{-1} saturée en H_2S , on peut obtenir un rendement de fixation du manganèse qui varie de 82 à 96%.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on étudie le rendement de dismutation du manganèse fixé sur les nodules, lors de la réaction avec l'acide sulfurique, en autoclave, à différentes températures, pendant 2 h, en utilisant différentes quantités d'acide sulfurique et un rapport de pulpe égal à 2.

Les résultats obtenus et les conditions de la réaction sont donnés dans le tableau 2 annexé.

5 Au vu de ce tableau, on constate que la température et la teneur en acide sulfurique de la solution n'ont pratiquement aucune incidence sur le rendement de solubilisation et que dans tous les cas on ne peut resolubiliser la totalité des ions manganoux fixés sur les nodules.

EXEMPLES 3 à 26

10 Dans ces exemples, on a utilisé différentes conditions de traitement pour réaliser l'étape g) de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt sur la seconde pulpe.

15 Dans tous les cas, le sulfate manganoux introduit dans l'autoclave a été produit pour une partie par réduction de la première pulpe au moyen de SO_2 et pour l'autre partie par remise en solution dans l'autoclave de la fraction de manganèse portée par les nodules enrichis en manganèse de la seconde pulpe.

20 Après la réaction de solubilisation, on sépare par décantation la phase solide et la phase liquide de la pulpe et on détermine les teneurs en nickel, en fer, en cuivre, en cobalt et en manganèse de la phase liquide. Les résultats obtenus sont donnés
25 dans le tableau 3 joint. Dans ce tableau, les chiffres entre parenthèses représentent les résultats obtenus dans les mêmes conditions, mais en l'absence de sulfate manganoux. Au vu de ces résultats, on constate que la présence de sulfate manganoux permet d'améliorer de
30 façon importante le rendement d'extraction en cobalt, et qu'elle joue également sur les rendements d'extraction en fer, en nickel et en cuivre.

EXEMPLE 27

35 Cet exemple illustre la réalisation de l'étape d) de préparation d'une solution de sulfate manganoux par traitement du minerai broyé avec de l'acide sulfurique en présence de saccharose.

Après avoir broyé une tonne de nodules à une granulométrie de l'ordre de 750 μm , on les mélange à de l'eau douce pour former une pulpe ayant un rapport de pulpe (masse d'eau douce/masse de nodules broyés) égal à 4. On ajoute alors à cette pulpe 750 kg d'acide sulfurique et 327 kg de saccharose, puis on soumet la pulpe à une agitation. Au bout de deux heures, on sépare la phase solide de la phase liquide et on détermine les quantités de manganèse, de fer, de nickel et de cobalt présentes dans la phase liquide.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- rendement d'extraction en Mn : 90%,
- rendement d'extraction en Fe : 3%,
- rendement d'extraction en Ni : 92%,
- rendement d'extraction en Cu : 90%,
- rendement d'extraction en Co : 80%.

TABLEAU 1

Nombre d'étages	Temps par étage (heures)	Rapport de pulpe	Concentration initiale (Mn)	Rendement de fixation
3	1	3	25 g.l ⁻¹	71%
3	1	3	25 g.l ⁻¹ saturée H ₂ S	84%
4	1	3	25 g.l ⁻¹ saturée H ₂ S	82%
4	1	3	15 g.l ⁻¹ saturée H ₂ S	96%

TABLEAU 2

H ₂ SO ₄ kg/t	Rapport de pulpe	T° (en°C)	t (en h)	rendement de solubi- lisation du Mn par rapport à :	
				Mn _{ads.}	Mn _{total}
100	2	25	0,5	29	5,2
			1	31	5,5
			2	32	5,8
			3	33,5	6
			6	35	6,3
200	2	25	0,5	55,5	9,9
			1	57	10,2
			2	58	10,4
			3	59,7	10,7
			6	62	11,1
300	2	25	0,5	57	10,2
			1	59	10,5
			2	64	11,5
			3	64	11,5
			6	65	11,6
400	2	25	6	67	10,4
400	2	20	6	66,8	10,4
400	2	90	6	65,3	11,7

TABLEAU 3

EX.	CONDITIONS D'ATTAQUE					RENDEMENT D'EXTRACTION (%)					
	Rapport de pulpe	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ (kg/t)	MnSO ₄ (kg/t)	Durée (en h)	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	
3	3	70	400	200	0,5	1 (1)	32 (17)	77 (57)	73 (42)	15 (1)	
	"	"	"	"	1	1 (1)	32 (17)	81 (58)	74 (43)	15 (1)	
	"	"	"	"	1,5	1 (1)	32 (17)	81 (59)	73 (44)	15,5 (1)	
	"	"	"	"	2	1 (1)	32 (17)	80 (60)	73 (44)	16 (1)	
	5	70	500	1000	0,5	1 (1)	29 (16)	63 (39)	67 (41)	14 (1)	
4	"	"	"	"	1	1 (1)	30 (17)	68 (55)	68 (46)	17 (1)	
	"	"	"	"	2	1 (1)	32 (17)	71 (63)	68 (51)	20 (1)	
	"	"	"	"	3	1 (1)	32 (17)	73 (65)	68 (51)	22 (1)	
	"	"	"	"	4	1 (1)	32 (17)	73 (65)	68 (51)	24 (1)	
	"	"	"	"	5	1 (1)	32 (17)	73 (65)	68 (51)	25 (1)	
	"	"	"	"	6	1	32	73	68	26	

TABLEAU 3 (suite)

EX.	CONDITIONS D'ATTAQUE					RENDEMENT D'EXTRACTION (%)					
	Rapport de pulpe	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ (kg/t)	MnSO ₄ (kg/t)	Durée (en h)	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	
5	3	180	400	50	2	3 (1)	6 (2)	81 (73)	81 (57)	47 (10)	
	"	"	"	"	4	2 (2)	6 (2)	84 (91)	86 (70)	65 (17)	
	"	"	"	"	6	3 (3)	5 (3)	86 (93)	88 (76)	72 (48)	
	3	180	400	150	2	2 (1)	6 (2)	85 (73)	75 (57)	58 (10)	
6	"	"	"	"	4	3 (2)	5 (2)	92 (91)	76 (70)	68 (17)	
	"	"	"	"	6	3 (3)	5 (3)	98 (93)	79 (76)	72 (48)	
	3	180	400	300	2	2 (1)	8 (2)	87 (73)	84 (57)	61 (10)	
7	"	"	"	"	4	3 (2)	7 (2)	94 (91)	88 (70)	71 (17)	
	"	"	"	"	6	4 (3)	6 (3)	95 (93)	88 (76)	74 (48)	
	3	180	400	600	2	2 (1)	6 (2)	92 (73)	67 (57)	58 (10)	
8	"	"	"	"	4	3 (2)	6 (2)	93 (91)	86 (70)	63 (17)	
	"	"	"	"	6	4 (3)	5 (3)	95 (93)	87 (76)	77 (48)	

TABLEAU 3 (suite)

EX.	CONDITIONS D'ATTAQUE				RENDEMENT D'EXTRACTION (%)					
	Rapport de pulpe	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ (kg/t)	MnSO ₄ (kg/t)	Durée (en h)	Mn	Fe	Ni	Cu	Co
9	2	180	400	50	6	1 (1)	5 (3)	86 (96)	86 (80)	83 (63)
	2	180	400	100	2	2 (1)	8 (2)	86 (93)	84 (79)	70 (12)
10	"	"	"	"	4	3 (1)	5 (3)	86 (96)	84 (79)	83 (38)
	"	"	"	"	6	3 (1)	5 (3)	86 (96)	84 (80)	85 (63)
	2	180	400	166	2	2 (1)	5 (2)	90 (93)	84 (79)	84 (12)
11	"	"	"	"	4	3 (1)	4 (3)	91 (96)	86 (79)	85 (38)
	"	"	"	"	6	2 (1)	4 (3)	95 (96)	89 (80)	88 (63)
	2	180	400	250	2	3 (1)	8 (2)	90 (93)	75 (79)	73 (12)
12	"	"	"	"	4	2 (1)	7 (3)	95 (96)	75 (79)	73 (38)
	"	"	"	"	6	2 (1)	6 (3)	95 (96)	75 (80)	73 (63)
	2	180	400	500	2	3 (1)	9 (2)	89 (93)	70 (79)	68 (12)
13	"	"	"	"	4	3 (1)	7,5 (3)	89 (96)	71 (79)	71 (38)
	"	"	"	"	6	2 (1)	6 (3)	89 (96)	71 (80)	71 (63)
	2	180	400	1000	2	2 (1)	9 (2)	71 (93)	54 (79)	54 (12)
14	"	"	"	"	4	2 (1)	9 (3)	90 (96)	68 (79)	71 (38)
	"	"	"	"	6	3 (1)	9 (3)	90 (96)	68 (80)	71 (63)

TABLEAU 3 (suite)

EX.	CONDITIONS D'ATTAQUE					RENDEMENT D'EXTRACTION (%)					
	Rapport de pulpe	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ (kg/t)	MnSO ₄ (kg/t)	Durée (en h)	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	
15	3	25	100	0		0,1	0,2	1	6,8	0	
	"	180	300	250	2	1 (2)	8 (2)	80 (80)	66 (61)	34 (15)	
	"	"	"	"	4	2 (2)	6 (1)	81 (89)	67 (69)	38 (26)	
16	"	"	"	"	6	1 (2)	5 (1)	82 (92)	68 (69)	46 (29)	
	3	25	100	0		0,1	0,2	1	6,8	0	
	"	180	300	1500	2	5 (2)		78 (80)	60 (61)	56 (15)	
17	"	"	"	"	4	4 (2)		79 (89)	63 (69)	63 (26)	
	"	"	"	"	6	3 (2)		79 (92)	64 (69)	67 (29)	
	3	25	100	0		0,1	0,2	1	6,8	0	
"	180	300	1000	2		5 (2)	76 (80)	62 (61)	48 (15)		
"	"	"	"	4		3 (1)	3 (1)	77 (89)	63 (69)	50 (26)	
"	"	"	"	6		3 (1)	3 (1)	81 (91)	65 (69)	68 (29)	

TABLEAU 3 (suite)

EX.	CONDITIONS D'ATTAQUE					RENDEMENT D'EXTRACTION (%)				
	Rapport de	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄	MnSO ₄	Durée	Fe	Ni	Cu	Co	
18	3	70	400	200	2	32	80	73	16	
19	2	100	400	150	2	20	78	78	27	
20	2	125	400	150	2	15	78	78	44	
21	2	150	400	150	2	5	85	84	78	
22	2	160	400	150	2	5	88	86	82	
23	2	180	400	150	2	5	90	84	84	
24	2	160	400	150	1	5	83	79	75	
	2	160	400	150	3	5	86	82	83	
25	3	160	400	150	1	3	77	84	63	
	3	160	400	150	3	4	84	86	78	

TABLEAU 3 (suite)

EX.	CONDITIONS D'ATTAQUE					RENDEMENT D'EXTRACTION (%)				
	Rapport de pulpe	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ (kg/t)	MnSO ₄ (kg/t)	Durée (en h)	Mn	Fe	Ni	Cu	Co
26	5		500	1000	1	1 (1)	20 (16)	68 (55)	68 (46)	17 (1)
	"	"	"	"	2	1 (1)	21 (17)	71 (60)	68 (51)	20 (2)
	"	"	"	"	3	1 (1)	22 (17)	72 (64)	68 (51)	22 (2)
	"	"	"	"	4	1 (1)	22 (17)	72 (65)	68 (52)	24 (2)
	"	"	"	"	5	1 (1)	22 (17)	72 (65)	68 (52)	26 (2)

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un minerai complexe de manganèse, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 a) - broyer le minerai,
- b) - séparer le minerai broyé en une première partie et une seconde partie,
- c) - préparer une première pulpe à partir de la première partie du minerai broyé,
- 10 d) - faire réagir la première pulpe avec un agent réducteur pour obtenir une solution de sulfate manganéux,
- e) - séparer la phase liquide, constituée par la solution de sulfate manganéux ainsi obtenue, de la
- 15 phase solide de la première pulpe ainsi traitée,
- f) - préparer une seconde pulpe à partir de la seconde partie du minerai broyé,
- g) - soumettre la seconde pulpe à un traitement de solubilisation du nickel, du cuivre et du cobalt en la
- 20 faisant réagir à chaud avec de l'acide sulfurique et la solution de sulfate manganéux obtenue dans l'étape e),
- h) - séparer la phase liquide et la phase solide de la seconde pulpe ainsi traitée, et
- 25 i) - récupérer le nickel, le cuivre et le cobalt de la phase liquide séparée dans l'étape h).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met la seconde partie du minerai broyé en contact avec une solution de sulfate manganéux

30 afin de fixer sur ce minerai broyé au moins une partie du manganèse de cette solution et d'enrichir ainsi le minerai broyé en manganèse.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans l'étape i), on récupère le nickel,

35 le cuivre et le cobalt par précipitation des sulfures correspondants, au moyen de H_2S .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on traite successivement un premier lot et un deuxième lot de minerai broyé, et en ce que la solution de sulfate manganoux utilisée pour enrichir en manganèse la seconde partie du minerai broyé provenant du deuxième lot de minerai est constituée par la solution obtenue, après récupération du nickel, du cuivre et du cobalt, à la fin de l'étape i) de traitement du premier lot de minerai.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet la seconde partie du minerai broyé à une étape de lavage par l'acide sulfurique à la température ambiante pour éliminer la majeure partie des éléments alcalins et des éléments alcalinoterreux, en ce que l'on sépare la phase solide de la phase liquide de lavage et en ce que l'on prépare ladite seconde pulpe à partir de la phase solide ainsi séparée.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de sulfate manganoux présente en solution dans l'étape g) est de 50 à 250 kg de $MnSO_4$ par tonne de minerai soumis au traitement de solubilisation.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise le traitement de solubilisation de l'étape g) à une température allant de 150 à 200°C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité d'acide sulfurique utilisée dans l'étape g) est de 300 à 500 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai soumis au traitement de solubilisation.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la première partie du minerai broyé représente 10 à 15% en poids du minerai traité.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'agent réducteur utilisé dans l'étape d) est de l'anhydride sulfureux.

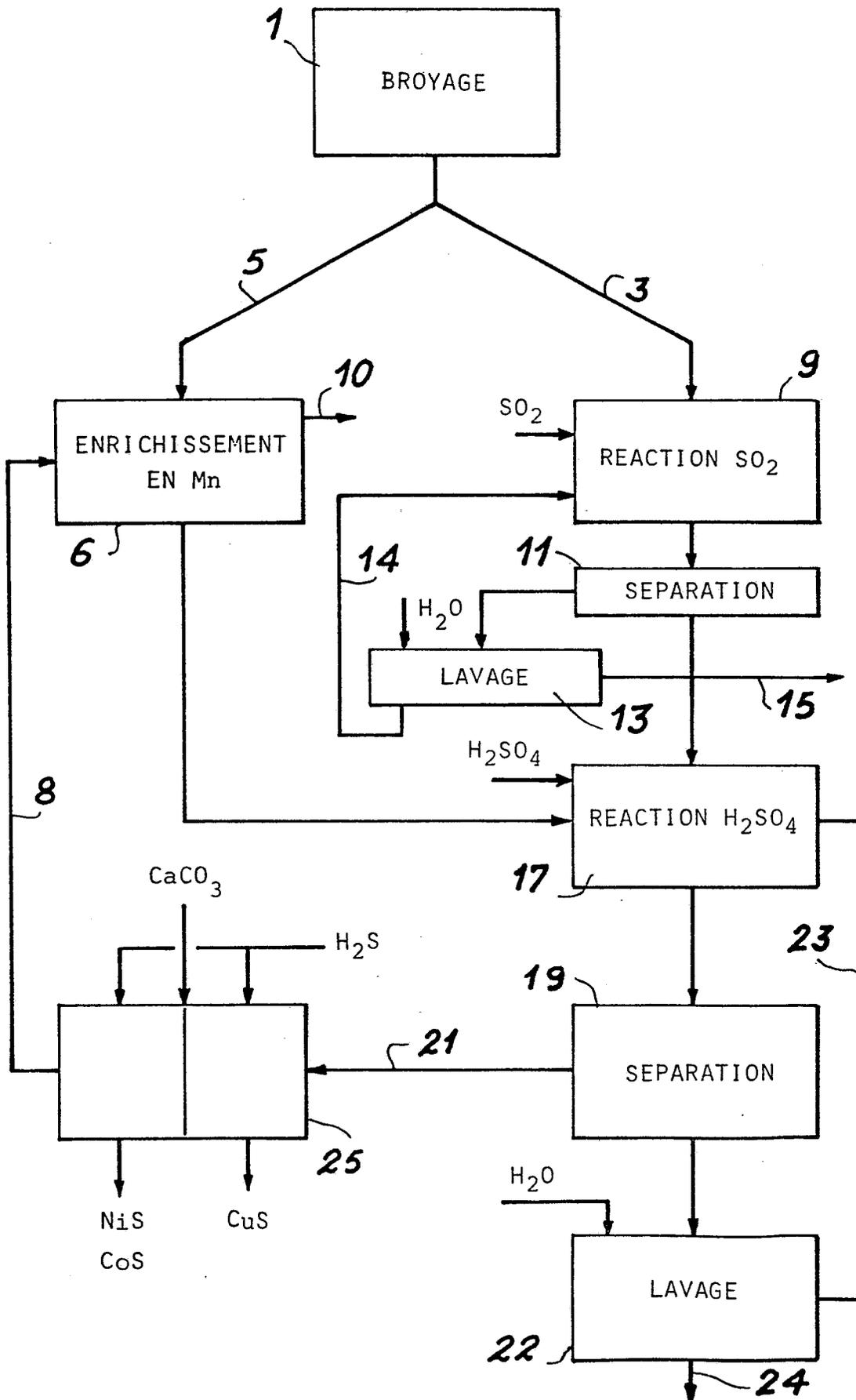
5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans l'étape d), on fait réagir la première pulpe avec de l'acide sulfurique en présence d'un agent réducteur organique.

10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent réducteur organique est un hydrate de carbone ou un alcool.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'hydrate de carbone est le saccharose.

15 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la quantité de saccharose utilisée est de 200 à 400 kg par tonne de minerai soumis au traitement.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la quantité d'acide sulfurique utilisée est de 700 à 850 kg par tonne de minerai soumis au traitement.





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 533 587 (C.E.A.) * Revendications; pages 6,7 *	1-15	C 22 B 47/00
A	--- US-A-3 923 615 (W.S. KANE) * Revendications; colonnes 4-8 *	1-15	
A	--- US-A-4 029 733 (P. FAUGERAS) * Revendications *	1	
A	--- US-A-3 810 827 (W.S. KANE) * Revendications *	1	
A	--- FR-A-2 492 844 (PECHINEY UGINE KUHLMANN) * Revendications *	1	
A	--- CA-A-1 077 725 (INCO) * Revendications *	1	
A	--- US-A-4 046 851 (K.N. SUBRAMANIAN) * Revendications *	1	
A	--- US-A-3 085 875 (S.J. McCARROLL) * Revendications *	11-14	
A	--- US-A-3 018 234 (P.S. LITT) * Revendications *	11-14	
	--- --/--		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-07-1985	Examinateur JACOBS J.J.E.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl 4)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US-A-2 539 823 (W.H. FURMAN) * Revendications; colonnes 3,4 *	11-14	

A	US-A-2 450 870 (C.C. DAUGHERTY) * Revendications, colonnes 3,4 *	11-14	

A,D	FR-A-2 098 454 (KENNECOTT COPPER CO.)		

A,D	US-A-3 906 075 (D. MENZ)		

A,D	US-A-3 169 856 (J.L. MERO)		

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-07-1985	Examinateur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (Int. Cl 4)