

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090910** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2020.09.09

(51) Int. Cl. *C22B 23/02* (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.10.22

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

(31) 17198908.0

(32) 2017.10.27

(33) EP

(86) PCT/EP2018/078896

(87) WO 2019/081432 2019.05.02

(71) Заявитель:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:

Вермюлен Изабель, Остерхоф
Харальд, Кук Люк, Хаккуриа Элен,
Кривиц Тиль, Сютенс Томас, Балтес
Михель (BE)

(74) Представитель:

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

(57) Раскрыт способ извлечения металлов из металлосодержащего материала, содержащего в окисленной форме более чем 1% Co, при этом общее количество Co и Ni составляет более 15%, и более чем 1% Mg, содержащий следующие этапы: плавление упомянутого металлосодержащего материала в ванной печи вместе со шлакообразователями, в результате которого образуется фаза сплава с более чем 80%, предпочтительно с более чем 90% Co, и с менее чем 1% Mg и фаза шлака с применением восстановительных условий плавления и выбором CaO, SiO₂ и Al₂O₃ в качестве шлакообразователей в количествах, обеспечивающих получение конечного состава шлака, соответствующего соотношениям $0,25 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 2,5$, $0,5 < \text{SiO}_2 / \text{CaO} < 2,5$ и $\text{MgO} > 10\%$; отделение фазы сплава от фазы шлака. Этот способ обеспечивает количественное извлечение Co в фазу сплава наряду с другими металлами, такими как Ni, при одновременном сборе Mg в шлак. Благодаря отсутствию Mg полученный сплав может быть экономично очищен с использованием гидрометаллургических технологий, в частности, для получения материалов-предшественников для использования в качестве катодного материала в Li-ионных аккумуляторах.

A1

202090910

202090910

A1

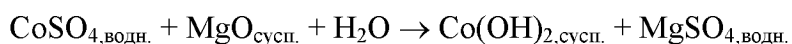
СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Настоящее изобретение относится к способу извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов.

Растущий спрос на электромобили положил начало резкому оживлению рынка литий-ионных батарей. Кобальт и никель являются одними из наиболее важных металлов, которые используются для производства этих перезаряжаемых батарей, и спрос на эти металлы также быстро растет.

Примерно половина мировых запасов кобальта находится в Африканском медном поясе, который охватывает границу Замбии и Демократической Республики Конго. В этом регионе кобальт сделался доступным как побочный продукт медной промышленности: рудные месторождения обычно содержат 4-5% меди, тогда как содержание кобальта составляет всего лишь 0,2-0,4%. Установки по извлечению кобальта обычно получают исходный материал из выпускных отверстий контуров рафинирования меди. Отводимые потоки обычно содержат несколько граммов кобальта на литр и некоторое количество никеля вместе с рядом примесей, которые, в определенной степени, удаляют на месте посредством этапа нейтрализации. Получаемые в результате кобальтсодержащие продукты представляют собой так называемые гидроокисные осадки смешанного состава (МНР).

Производство МНР является известным в отрасли на всем Африканском медном поясе. В большинстве случаев для осаждения гидроксида кобальта применяют магниевое молоко (MgO) согласно реакции:



На практике МНР, полученные в соответствии с вышеуказанной реакцией, обычно также содержат основные сульфаты и частично окисленные продукты, такие как оксигидроксиды, осажденных металлов. Помимо кобальта, они могут содержать значительные количества никеля, меди или других ценных металлов.

МНР обычно транспортируют на специализированные установки для очистки и извлечения содержащихся в них ценных металлов.

В редких случаях вместо осаждения оксидом магния применяется осаждение известью (CaO). Однако МНР затем разбавляют гипсом, что, в свою очередь, приводит к

более высоким затратам на транспортировку и обработку, а также к необходимости дополнительной очистки.

Тем не менее, осаждение оксидом магния не лишено недостатков. Полученные МНР обычно загрязнены значительным количеством магния. Присутствие магния в осадке оказывает негативное влияние на технологическую схему последующего рафинирования, особенно в отношении производства солей кобальта, гидроксидов кобальта или металлического кобальта.

В большинстве случаев необходимые требования к чистоте диктуются промышленностью по производству батарей, которая поглощает увеличивающуюся часть от мирового производства кобальта. Из-за этих требований к чистоте были разработаны сложные методы обработки, включающие, например, селективное осаждение, экстрагирование растворителем (жидкостная экстракция) и ионный обмен. Большинство из этих способов становятся еще более сложными и дорогостоящими, когда им приходится справляться с влиянием магния.

Тем не менее, известно несколько методов, в которых оксид магния отделяется перед стадиями рафинирования. Такой подход позволяет избежать влияния магния при рафинировании кобальта.

В US2009249921A1 описывается ошлаковывание оксида магния в соединениях кобальта-никеля с использованием шлаковых композиций на основе диоксида кремния/извести или диоксида кремния/оксида алюминия. Этот способ ограничивается восстановлением металлов до твердого состояния, а метод также известен как прямое восстановление. Последующая операция плавления является необязательной и выполняется для отделения сплава от шлака.

В WO2009100495 описан процесс плавки в жидкой ванне никелевых продуктов с получением расплавленного никеля путем регулирования химического состава шлака для достижения высокой растворимости примесей, присутствующих в никелевом продукте. Загрязняющие вещества определены как магний, кальций, кобальт, медь, марганец, кремний, сера, фосфор и алюминий в элементарной форме и в виде соединений.

В способе, соответствующем настоящему изобретению, также осуществляется предварительное отделение оксида магния. Но, в отличие от известного уровня техники, настоящее изобретение делает возможным повышение содержания кобальта и никеля, в случае присутствия, в расплавленной металлической фазе с одновременным накоплением оксида магния в шлаке.

С этой целью разработан способ извлечения металлов из металлосодержащего материала, содержащего в окисленной форме более чем 1% Co, при этом общее количество Co и Ni составляет более чем 15%, и более чем 1% Mg, содержащий такие этапы:

- плавление упомянутого металлосодержащего материала в ванной печи вместе со шлакообразователями, в результате которого образуется фаза сплава с более чем 80%, предпочтительно с более чем 90% Co и с менее чем 1% Mg, и фаза шлака, с применением восстановительных условий плавления и выбором CaO, SiO₂ и Al₂O₃ в качестве шлакообразователей в количествах, обеспечивающих получение конечного состава шлака, соответствующего соотношениям $0,25 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 2,5$, $0,5 < \text{SiO}_2 / \text{CaO} < 2,5$, и $\text{MgO} > 10\%$; и,
- отделение фазы сплава от фазы шлака.

Все процентные отношения выражены относительно массы после сушки при температуре 120°C.

Под "металлосодержащим материалом в окисленной форме" подразумевается, что металлы в нем находятся со степенью окисления выше нуля.

Во время процесса плавки Co и Ni будут собираться в упомянутом сплаве, в то время как Mg будет концентрироваться в шлаке в виде MgO, при этом в последующем эти фазы разделяются, например, путем избирательного выпуска после отстаивания.

Специалисту известно, как получить требуемые восстановительные условия плавления, а именно, путем добавления достаточного количества восстановителей, таких как, но не ограничиваясь этим, природный газ, нефть и уголь. Сильно восстановительные условия, при которых Si начинает поступать в сплав, не являются благоприятными, поскольку присутствие Si в сплаве может усложнить процесс очистки Co.

Для обеспечения экономической целесообразности упомянутого процесса извлечения предпочтение отдают тому, что минимальная концентрация Co составляет 1%. Более низкое содержание Co сделает проблему взаимного влияния Co-Mg менее актуальной, поскольку будет недостаточно экономических стимулов для извлечения и очистки Co из этих материалов.

Предпочтение отдается тому, что минимальная концентрация для общего количества Co и Ni составляет 15%, так как это приведет к образованию достаточного количества сплава во время операции плавки для обеспечения возможности легкого избирательного выпуска материала, содержащего металл. Обычные МНР содержат это количество металлов.

Упомянутый способ характеризуется выходом Co в сплав более 80%, в частности, когда обрабатывают материалы с относительно низким содержанием Co, или более 90%, в частности, когда обрабатывают материалы с более высоким содержанием Co. Вышеупомянутые восстановительные условия делают возможным достижение таких выходов, не вызывая нежелательного восстановления Si. При таких условиях в сплаве регистрируется менее 1% Mg. Таким образом, Mg в сплаве по существу отсутствует, так как более 99% Mg поступает в шлак.

В зависимости от технологии, используемой для подачи металлургической загрузки в печь, небольшая часть материалов может быть непосредственно унесена отходящими газами, выходящими из печи. Эта фракция, если она присутствует, никогда не достигает ванны расплавленного металла, фактически минуя стадию плавления. Поэтому эта фракция не учитывается при рассмотрении выходов Mg и Co.

Предлагаемая состоящая из четырех частей система $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ выбрана таким образом, чтобы получить шлак с относительно низкой вязкостью. Когда состав шлака выбирают таким образом, что его вязкость ниже 1500 сП, разделенный на части материал можно затем подавать непосредственно в ванну, поскольку он будет легко смачиваться и включаться в шлак. В таком случае стадии предварительной обработки загрузки, такие как добавление связующего для образования агломератов, становятся ненужными.

При использовании предлагаемой состоящей из четырех частей шлаковой системы в шлаке может быть достигнута концентрация MgO более чем 10%. Чем выше концентрация MgO в шлаке, тем меньшее количество шлака требуется для растворения данного количества MgO. Поэтому потери металла в шлаке ниже.

Еще более предпочтительными являются составы шлаков, содержащие менее чем 35% CaO, поскольку это улучшает кинетику растворения MgO в шлаке.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения металлосодержащий материал содержит МНР. Наиболее ценными металлами в нем являются Co и Ni. Присутствуют и другие элементы, но они считаются примесями.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения стадия плавления является единственной стадией плавления завершеного процесса извлечения Co, начинающегося с МНР.

Ограничение процесса извлечения одной стадией плавления является желательным по экономическим причинам. Под стадией плавления подразумевается пирометаллургический процесс, такой как прокаливание, обжиг, выплавка и

рафинирование, проводимый при высоких температурах. В этом контексте высокими температурами являются температуры, исключающие присутствие жидкой воды. Под завершенным процессом извлечения Co подразумевается процесс, начинающийся с МНР, и заканчивающийся получением соединения Co, имеющего степень чистоты, совместимую с его предполагаемым использованием.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный способ дополнительно содержит стадию гранулирования или распыления фазы сплава.

Гранулирование и, предпочтительно, распыление действительно полезно для улучшения кинетики стадии выщелачивания, которая обычно требуется при осуществлении стадий рафинирования с использованием операций, выполняемых на гидрометаллургической установке.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения металлосодержащий материал получают в соответствии со способом, содержащим такие этапы:

- подача руд или концентратов, содержащих Co, в реактор для выщелачивания;
- выщелачивание руд или концентратов в кислых условиях с получением маточного раствора, содержащего Co;
- осаждение Co из маточного раствора с использованием MgO, с получением тем самым металлосодержащего материала, содержащего в окисленной форме более чем 1% Co и более чем 1% Mg.

Процесс отделения MgO от МНР действительно наиболее подходящим образом сочетается с предварительными процессами, приводящими к получению таких загрязненных MgO МНР.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутый способ содержит следующие этапы:

- выщелачивание гранулированной или распыленной фазы сплава в кислых условиях с получением, таким образом, выщелачивающего раствора, содержащего Co;
- очистка выщелачивающего раствора путем извлечения или удаления примесей из этого раствора с получением, таким образом, очищенного раствора;
- извлечение Co из очищенного раствора.

Данный способ, включающий стадию гранулирования или распыления сплава, является наиболее подходящим для дальнейшего извлечения кобальта с использованием гидрометаллургических технологий. Действительно, благодаря отсутствию Mg, из раствора, содержащего Co, должно быть извлечено или удалено меньше примесей. В этом заключается отличие от ситуации, когда Mg присутствует в растворе, поскольку

единственная практическая схема очистки в подобном случае включает селективное извлечение кобальта из раствора, что является гораздо более сложным и дорогостоящим процессом.

Пример

Гидроокисные осадки смешанного состава (МНР) обычно содержат 50% или более свободной влаги. Перед подачей таких материалов в плавильную печь необходима частичная сушка. Таким образом, МНР сначала сушат до влажности, которая составляет приблизительно 20%. Сушка до более низкого уровня влажности не рекомендуется, поскольку при этом продукт становится слишком пыльным для безопасного использования.

Состав МНР, используемых в качестве исходного продукта, приведен в Таблице 1. Состав показан относительно продукта, высушенного при температуре 120°C.

Подача (%(масс.))	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
МНР	0,02	1,2	0,0	4,6	0,0	40,2	0,7	0,1

Готовят смесь, состоящую из 1000 г МНР, 360 г кокса, 400 г феррошлака и 100 г Al_2O_3 в качестве флюсующего материала. Никакой предварительной обработки, такой как агломерация или использование связующих, не требуется. Упомянутый феррошлак принадлежит к обычно имеющемуся в наличии виду, образуемому в доменной печи в процессе производства чугуна.

Смесь расплавляют в глиноземном тигле с покрытием из нитрида бора объемом 15 л. Температура 1500°C поддерживается с помощью индукционной печи. При плавлении в тигель пошагово вносят четыре 100 г добавки МНР.

Как только весь материал добавлен, обеспечивается постоянное парциальное давление кислорода посредством вдувания в ванну смеси из 130 л/ч CO и 6 л/ч в течение 1 ч. Это приводит к установлению правильного равновесного окислительно-восстановительного потенциала (pO_2). Специалист легко достигнет такого же окислительно-восстановительного потенциала в промышленном масштабе, используя другие общедоступные восстановители, такие как природный газ, нефть и уголь.

После этого расплаву предоставляют возможность отстояться в течение 15 минут. Хорошая текучесть шлака обеспечивает эффективное отстаивание, то есть без остаточных капель сплава, плавающих в шлаке. После охлаждения разделение фаз сплав-шлак выполняется вручную с последующим анализом обеих фаз.

Подробный материальный баланс представлен в Таблице 2.

Таблица 2: Подробный материальный баланс процесса плавки

Подача (%(масс.))	Масса (г)	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
МНР	1400,0	0,02	1,2	0,0	4,6	0,0	40,2	0,7	0,1
Шлак	400,00	3,1	16,0	24,7	3,9	2,7	0,0	0,8	0,2
Al ₂ O ₃	100,00	52,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Подача (%(масс.))	Масса (г)	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
МНР	1400,0	0,2	16,2	0,0	64,1	0,6	562,3	9,9	1,1
Шлак	400,0	12,2	64,0	98,6	15,6	10,9	0,0	3,2	0,8
Al ₂ O ₃	100,0	52,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Итого	1900,0	65,3	80,3	98,6	79,7	11,4	562,3	13,1	1,9

Выход (%(масс.))	Масса (г)	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
Сплав	650,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	93,5	1,9	0,3
Шлак	660,0	10,0	12,1	15,1	11,0	0,5	1,1	0,0	0,0
Вода	590,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Выход (%(масс.))	Масса (г)	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
Сплав	650,0	0,0	0,2	0,0	0,0	7,2	607,8	12,4	2,0
Шлак	660,0	66,0	79,9	99,7	72,6	3,3	7,3	0,3	0,0
Вода	590,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Итого	1900,0	66,0	80,0	99,7	72,6	10,5	615,0	12,6	2,0

Распределение (%(масс.))	Масса (г)	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Co	Cu	Ni
Сплав	34,2	0,0	0,2	0,0	0,0	68,4	98,8	97,8	99,9
Шлак	34,7	100,0	99,8	100,0	100,0	31,6	1,2	2,2	0,1
Итого	68,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Шлак имеет соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,7 и соотношение SiO_2/CaO 1,2. Концентрации Mg и Ca составляют соответственно 11% и 15%, что соответствует 18,2% MgO и 21,1% CaO.

Выход Co в сплав составил 98,8%, в то время как выход Mg в шлак составил 100%. Таким образом, получили сплав, не содержащий Mg.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлов из металлосодержащего материала, содержащего в окисленной форме более чем 1% Co, при этом общее количество Co и Ni составляет более чем 15%, и более чем 1% Mg, содержащий такие этапы:

- плавление упомянутого металлосодержащего материала в ванной печи вместе со шлакообразователями, в результате которого образуется фаза сплава с более чем 80%, предпочтительно с более чем 90%, Co и с менее чем 1% Mg, и фаза шлака, с применением восстановительных условий плавления и выбором CaO, SiO₂ и Al₂O₃ в качестве шлакообразователей в количествах, обеспечивающих получение конечного состава шлака, соответствующего соотношениям $0,25 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,5$, $0,5 < \text{SiO}_2/\text{CaO} < 2,5$, и $\text{MgO} > 10\%$;

и,

- отделение фазы в сплаве от фазы шлака.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что металлосодержащий материал содержит МНР.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадия плавления является единственной стадией плавления завершеного процесса извлечения Co, начинающегося с МНР.

4. Способ извлечения металлов из металлосодержащего материала по любому из пп. 1-3, дополнительно содержащий стадию гранулирования или распыления фазы сплава.

5. Способ извлечения металлов из металлосодержащего материала по любому из пп. 1-4, где металлосодержащий материал получают в соответствии со способом, содержащим такие этапы:

- подача руд или концентратов, содержащих Co, в реактор для выщелачивания;

- выщелачивание руд или концентратов в кислых условиях с получением маточного раствора, содержащего Co;

- осаждение Co из маточного раствора с использованием MgO, с получением тем самым металлосодержащего материала, содержащего в окисленной форме более чем 1% Co и более чем 1% Mg.

6. Способ по любому из п. 1 или п. 5, содержащий следующие этапы:

- выщелачивание гранулированной или распыленной фазы сплава в кислых условиях с получением, таким образом, выщелачивающего раствора, содержащего Co;

- очистка выщелачивающего раствора путем извлечения или удаления примесей из этого раствора с получением, таким образом, очищенного раствора;

- извлечение Co из очищенного раствора.