

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390300** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.04.27

(22) Дата подачи заявки
2021.06.17

(51) Int. Cl. **C01D 5/02** (2006.01)
C01D 15/06 (2006.01)
C01G 1/10 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01)
C01G 9/10 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01G 45/10 (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01)
C01G 51/10 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
C01G 53/10 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01)
C22B 7/007 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)

(54) **ПРОЦЕСС И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ**

(31) **63/050,191**
(32) **2020.07.10**
(33) **US**
(86) **PCT/IB2021/055363**
(87) **WO 2022/009004 2022.01.13**
(71) Заявитель:
ХЭТЧ ЛТД (СА)

(72) Изобретатель:
**Фрэйзер Роберт Джон, Стаматиу
Евангелос, Машадо Марк Джозеф,
Фон Шрётер Генри Кристиан Иммо
(СА), Алемраджаби Махмуд (SE)**

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

(57) Способ получения сульфата металла, включающий кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, где некристаллизованный сульфат металла остается в маточном растворе; выделение кристаллизованного сульфата металла из маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. Образовавшийся сульфат металла, кристаллизованный таким образом, может иметь батарейное качество или электролитическое качество.



A1

202390300

202390300

A1

PCT/IB2021/055363

C01D 5/02; C01D 15/06; C01G 1/10; C01G 9/02;
C01G 9/10; C01G 45/02; C01G 45/10; C01G 51/04
C01G 51/10; C01G 53/04; C01G 53/10; C22B 3/08;
C22B 3/42; C22B 7/007; C22B 23/00

Процесс и способ получения кристаллизованных сульфатов металлов

В данной заявке испрашивается приоритет по дате подачи предварительной заявки США № 63/050191, поданной 10 июля 2020 г., содержание которой в полном объеме включено в настоящую заявку посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение в общем относится к получению сульфатов металлов. Более конкретно, настоящее изобретение относится к получению кристаллизованных сульфатов металлов, таких как сульфаты металлов батарейного качества.

Уровень техники

Изменение климата приводит к электрификации транспорта и, как следствие, к потребности в батареях, таких как ионно-литиевые батареи (ЛИБ). Хотя ЛИБ уже повсеместно распространены в обществе, их общее годовое потребление невелико по сравнению с тем, что требовалось бы для массового внедрения электромобилей. С растущим спросом на ЛИБ растет спрос на химические вещества, из которых их производят, особенно на сульфаты металлов батарейного качества.

Химические реагенты на основе сульфата никеля и кобальта для аккумуляторных батарей обычно получают путем отдельного растворения металлического никеля и металлического кобальта в серной кислоте и проведения очистки перед их кристаллизацией в виде сульфатов батарейного качества. Этот процесс растворения металлов осуществляется как производителями катодов, так и горнодобывающими компаниями, которые построили контуры производства сульфатов на своих перерабатывающих предприятиях. Путь растворения металла от руды до батареи требует дорогостоящих стадий либо электровыделения, либо восстановления водородом для получения металла сорта Лондонской биржи металлов (ЛМБ) перед растворением. Этот путь вносит основной вклад в повышение спроса на сульфаты батарейного качества, в основном сульфат никеля, по сравнению с ценами на металлы. Промышленность движется к более прямым путям производства от концентрата или промежуточных продуктов до химических реагентов для

аккумуляторных батарей. Например, уже разработаны более прямые пути для кобальтовых химических реагентов благодаря развитой разработке химического состава батарей на основе лития и оксида кобальта, используемых в сотовых телефонах и электронике.

Кроме того, современные процессы химического производства аккумуляторных батарей часто включают разделение кобальта и никеля с помощью экстракции растворителем (ЭР), что позволяет производить отдельные сульфаты батарейного качества, отвечающие требованиям чистоты. ЭР может быть очень эффективной при разделении металлов, но это относительно сложный типовой процесс, требующий множества стадий экстракции, очистки и отпарки, а также систем для органической обработки выпускаемых водных потоков, удаления шлака, рекуперации органических паров и противопожарной защиты. Эти требования приводят к значительным капитальным затратам, связанным с работой ЭР в промышленных масштабах. В зависимости от количества требуемых контуров ЭР прямые затраты, связанные с ЭР, могут составлять более 30% стоимости перерабатывающего предприятия.

Кроме того, производство сульфатов металлов батарейного качества, приводит к образованию солей в качестве побочного продукта, утилизация которых может быть затруднена. Часто в современных процессах производства химических веществ для аккумуляторных батарей ЭР и другие стадии удаления примесей следует осуществлять при определенном уровне pH для эффективной работы. Одним из обычно используемых оснований является гидроксид натрия, поскольку он растворим в воде и доступен при высокой степени чистоты, что позволяет эффективно регулировать pH, сводя к минимуму проблемы образования накипи и минимизируя введение дополнительных примесей в процесс. Однако высокое потребление гидроксида натрия приводит к производству большого количества сульфата натрия, что представляет серьезную предстоящую проблему для окружающей среды. Сульфат натрия является массовым товарным химическим продуктом, но из-за его низкой стоимости (например, 90-150 долларов США за тонну) транспортные расходы часто сводят на нет выгоду от его продажи, когда нет местного спроса. Кроме того, рынок сульфата натрия ограничен, и его может превысить прогнозируемый объем производства за счет новых химических реагентов для аккумуляторных батарей и заводов по производству аккумуляторных батарей.

Существует потребность в улучшенном процессе и способе получения кристаллизованных сульфатов металлов.

Краткое описание чертежей

Ниже описаны, только в качестве примера, воплощения настоящего изобретения со ссылкой на прилагаемые чертежи.

На фиг. 1 представлена блок-схема способа выделения кристаллизованных сульфатов металлов из исходного сырья, включающая стадии выщелачивания исходного сырья, очистки, кристаллизации/совместной кристаллизации, осаждения основной соли металла и выделения сульфата металла.

На фиг. 2 представлена блок-схема способа выделения сульфатов металлов батарейного качества с низкой концентрацией литиевых примесей.

На фиг. 2а представлена блок-схема общего способа получения сульфатов металлов.

На фиг. 3 представлена блок-схема гидрометаллургического способа извлечения сульфатов кобальта и марганца и сульфата никеля, полученных из исходного сырья, содержащего никель, марганец, кобальт и литий, с использованием экстракции Co/Mn растворителем, кристаллизации Co/Mn и кристаллизации Ni.

На фиг. 4 показана блок-схема гидрометаллургического способа, включающего стадию выщелачивания штейна со стадией удаления Co/Mn, кристаллизацию Co/Mn и селективную (или не селективную) кристаллизацию Ni относительно калия.

На фиг. 5 показана блок-схема гидрометаллургического способа, включающего стадию выщелачивания штейна с селективной (или не селективной) кристаллизацией NMC относительно калия.

На фиг. 6 показана блок-схема гидрометаллургического способа, включающего стадию выщелачивания с осаждением смешанных сульфидов и с кристаллизацией Ni/Co.

На фиг. 7 показана блок-схема способа выщелачивания кобальтового концентрата с последующей кристаллизацией CoSO_4 с получением CoSO_4 батарейного качества.

Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предложен способ получения сульфата металла, включающий: кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит некристаллизованный сульфат металла; выделение кристаллизованного сульфата металла из маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, использование основной соли металла выше по потоку включает превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает: выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для получения количества основной соли металла, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, подлежащей нейтрализации выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента на стадии выщелачивания или включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента на стадии очистки.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, подщелачивание части маточного раствора включает использование второго нейтрализующего агента для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, второй нейтрализующий агент представляет собой гидроксид натрия, и гидроксид натрия превращается в сульфат натрия при превращении некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. В одном или более воплощениях способ дополнительно включает превращение сульфата натрия обратно в гидроксид натрия путем электролиза. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, второй нейтрализующий агент представляет собой любое одно соединение из гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития или оксида магния или их сочетание. В одном или более воплощениях использование любого одного соединения из гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития или оксида магния или их сочетания приводит к образованию любого одного соединения из сульфата калия, сульфата кальция, сульфата лития или сульфата магния или их сочетания в качестве побочного продукта.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ дополнительно включает кристаллизацию некристаллизованного сульфата металла. В

одном или более воплощениях кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях кристаллизация сульфата металла дополнительно включает регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях регулирование количества свободной воды включает регулирование скорости выпаривания воды из кристаллизатора или регулирование добавления воды в кристаллизатор. В одном или более воплощениях примесь включает литий, натрий, калий или магний.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ дополнительно включает выщелачивание исходного сырья и образование водного раствора, содержащего сульфат металла. В одном или более воплощениях исходное сырье включает любой один материал из смешанных осадков гидроксидов, смешанных осадков сульфидов, концентрата сульфида никеля, концентрата сульфида кобальта, латерита никеля, никелевого штейна, ферроникеля, материала, полученного из переработанных литий-ионных батарей, или лома производства литий-ионных батарей, или отработанного катодного материала или их сочетание. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ дополнительно включает выделение основной соли металла из маточного раствора. В одном или более воплощениях выделение основной соли металла включает использование одностадийного или двухстадийного контура осаждения и селективное осаждение основной соли металла. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, сульфат металла представляет собой любой один сульфат из сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца или их сочетание. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, основная соль металла включает гидроксид металла. В одном или более воплощениях гидроксид металла включает любой один гидроксид из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца или их сочетание.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого одного или двух сульфатов из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого сочетания сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В

одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла батарейного качества или кристаллизованный сульфат металла электролитического качества.

В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, дополнительно включает очистку водного раствора, содержащего сульфат металла (например, сульфатная матрица, насыщенный раствор выщелачивания (НРВ), где НРВ подвергают любой одной стадии очистки или их сочетанию (также называем здесь стадиями удаления примесей или компонентов) для удаления определенных примесей или компонентов, таких как: Cu (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, посредством осаждения, ионного обмена и т.д.), Zn (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), Co (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена, осаждения и т.д.), Ca (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), Mg (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), F (например, посредством добавления кальция/извести) или графит (например, посредством фильтрации).

Очищенный НРВ вводят в кристаллизатор в условиях, достаточных для селективной кристаллизации любого одного сульфата из сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4), сульфата марганца (MnSO_4) и сульфата лития (Li_2SO_4) или их сочетания из очищенного НРВ с получением кристаллизованных сульфатов металлов в маточном растворе (например, с помощью кристаллизатора с принудительной циркуляцией под вакуумом и т.д. в отношении лития, магния, натрия или калия в зависимости от исходного сырья). Эти кристаллизованные сульфаты металлов затем выделяют из маточного раствора (например, выгружают из кристаллизатора). Если одного цикла кристаллизации (например, с использованием одного кристаллизатора) недостаточно для получения кристаллизованных сульфатов металлов (что может происходить, например, с исходным сырьем, содержащим более высокие концентрации примесей), кристаллы, выгруженные из кристаллизатора, можно растворять в чистой воде с образованием водных растворов сульфатов перед введением во второй цикл кристаллизации (например, с использованием второго кристаллизатора) для перекристаллизации.

После кристаллизации маточный раствор содержит нежелательные соли/металлы (например, Li_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 и т.д.), а также сульфаты металлов, которые не кристаллизовались из раствора (также называемые здесь некристаллизованным сульфатом

металла). Для селективного извлечения этих некристаллизованных сульфатов металлов из оставшихся в растворе нежелательных материалов маточный раствор отводят из кристаллизатора(ов) и подщелачивают для превращения некристаллизованных сульфатов металлов в основные соли металлов, такие как гидроксиды металлов (например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.). Эти гидроксиды металлов используют выше по потоку для нейтрализации кислот, введенных во время выщелачивания, при котором образуется НРВ, и/или стадий очистки способа, таким образом превращая гидроксиды металлов обратно в сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены путем кристаллизации. Перед использованием выше по потоку, гидроксиды металлов можно выделять из маточного раствора и промывать, а затем можно повторно суспендировать в воде для переноса, что может ограничить воздействие воздуха и, таким образом, ограничить окисление гидроксидов.

В дополнение к использованию гидроксидов металлов в качестве нейтрализующих агентов в способе также можно использовать внешние источники нейтрализующих агентов (например, добавленные оксиды, гидроксиды) для подщелачивания маточного раствора, выходящего из кристаллизатора, и возможно для нейтрализации кислот, вводимых во время стадий выщелачивания и/или очистки. Эти внешние нейтрализующие агенты выбирают либо по их способности регенерироваться из содержащих их отходов производства (например, путем электролиза и т.д.), чтобы свести к минимуму или избежать образования потоков отходов (например, CaO/CaCO_3 в качестве агентов, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве отходов производства; NaOH в качестве агента, Na_2SO_4 в качестве отходов производства), либо за их способность образовывать более ценные побочные продукты (например, KOH в качестве агента, K_2SO_4 в качестве побочного продукта).

Как правило, этот способ в значительной степени не зависит от исходного сырья и может допускать неочищенное исходное сырье (например, концентраты, смешанные осадки гидроксидов/сульфидов, другое исходное сырье на основе никеля) и переработанное сырье (например, отработанные материалы аккумуляторных батарей). Способ может также включать выщелачивание исходного сырья в условиях (например, выщелачивание под давлением, окисление под давлением) для образования водного раствора, содержащего сульфат металла (например, сульфатная матрица, насыщенный выщелачивающий раствор (НРВ)).

В способе можно получать любой один сульфат из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4), сульфата марганца (MnSO_4) и сульфата лития (Li_2SO_4) или их сочетание. В способе можно получать любой один или два из

кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В способе можно получать все три из кристаллизованных сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). Некоторые из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в способе, могут иметь батарейное качество. Некоторые из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в способе, могут быть пригодны для использования в электролитическом осаждении. Некоторые из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в способе, могут представлять собой гидраты сульфатов металлов (например, кристаллизованные сульфаты металлов и молекулы воды, объединенные в различных соотношениях как неотъемлемая часть кристалла; например, в соотношении одна молекула воды на молекулу сульфата металла, или шесть молекул воды на молекулу сульфата металла, или семь молекул воды на молекулу сульфата металла).

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ, изображенный на фиг. 1 или фиг. 2а.

Выщелачивание

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ включает выщелачивание исходного сырья и образование водного раствора, содержащего сульфат металла. В одном или более воплощениях выщелачивание показано на фиг. 1 или фиг. 2а (см. «Сырье» и «Выщелачивание»).

Способ начинается с ввода одного или более видов исходного сырья. Подходящее исходное сырье включают любое исходное сырье, которое содержит любой один элемент из никеля (Ni), кобальта (Co), марганца (Mn) или лития (Li) или их сочетание. В некоторых воплощениях исходное сырье может включать любой один вид сырья из необработанного исходного сырья и повторно перерабатываемого исходного сырья или их сочетание. Примеры необработанного сырья включают, не ограничиваясь перечисленным, смешанные осадки гидроксидов (СГО), смешанные осадки сульфидов (ССО), концентрат сульфида никеля, концентрат сульфида кобальта, латерит никеля, никелевый штейн или ферроникель. Примеры повторно перерабатываемого исходного сырья включают, не ограничиваясь перечисленным, отработанный катодный материал и материал, полученный из переработанных литий-ионных батарей, или лом производства литий-ионных батарей (вместе называемые в настоящем описании черновой массой).

Исходное сырье выщелачивают в условиях, в которых образуется водный раствор, содержащий сульфат металла (НРВ); например, сульфатная матрица, насыщенный раствор

выщелачивания. В общем, условия выщелачивания включают взаимодействие исходного сырья с потоком кислотного выщелачивающего агента, который может включать: поток кислоты; поток кислоты и пероксид водорода; поток кислоты и диоксид серы или поток кислоты и другой восстановитель, такой как сахароза. Условия выщелачивания могут также включать солюбилизацию исходного сырья путем его окисления в сосуде под давлением с использованием кислорода или воздуха. При образовании сульфатной матрицы НРВ поток кислоты может действовать как источник сульфата и содержать, например, серную кислоту, или поток кислоты и/или исходное сырье могут действовать как источник сульфата.

Существует ряд условий выщелачивания, которые могут подходить для образования НРВ. Основываясь на типе или источнике обрабатываемого исходного сырья, специалист в данной области сможет определить, какие условия выщелачивания следует выбрать и протестировать, чтобы подтвердить выбор и определить конкретные условия. Например, выщелачивание может происходить при температуре и/или давлении окружающей среды или выше температуры и/или давления окружающей среды. Для исходного сырья, содержащего СГО или черновую массу, выщелачивание может происходить при температуре примерно 65°C и атмосферном давлении, например, с добавлением кислоты и восстановителей. Для сырья, содержащего ССО или никелевый штейн, выщелачивание может происходить посредством выщелачивания под давлением и/или окисления под давлением при температуре от 150 до 220°C.

Условия выщелачивания могут быть выбраны так, чтобы свести к минимуму использование кислотных или основных реагентов. Например, условия выщелачивания могут включать противоточное выщелачивание, которое включает приведение потока исходного сырья и потока кислотного выщелачивающего агента в контакт и их протекание в противотоке. Использование такого противоточного течения может повысить эффективность выщелачивания и снизить использование кислотных реагентов на стадии выщелачивания. Посредством сокращения использования кислотных реагентов противоточное выщелачивание может также сократить использование основных реагентов, поскольку в процесс ниже по потоку будет проходить меньше кислоты, которую необходимо будет позже нейтрализовать основанием. В некоторых воплощениях условия выщелачивания могут включать выщелачивание под давлением, в котором путем окисления сульфидов в исходном сырье могут образовываться сульфаты и, таким образом, не требуется использования дополнительного кислотного реагента для солюбилизации металлов, присутствующих в исходном сырье.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ

включает выщелачивание исходного сырья и образование водного раствора, содержащего сульфат металла, как описано и показано в примере 1 и на фиг. 2/фиг. 2а (например, см. выщелачивание черновой массы и выщелачивание NMC (никеля, марганца, кобальта)); в примере 2 и на фиг. 3 (например, см. выщелачивание черновой массы и выщелачивание NMC); в примере 3 и на фиг. 4 (например, см. окислительное выщелачивание при атмосферном давлении и под давлением); в примере 4 и на фиг. 5 (например, см. окислительное выщелачивание при атмосферном давлении и под давлением); в примере 5 и на фиг. 7 (например, см. окислительное выщелачивание под давлением) и в примере 7 и на фиг. 6 (например, см. окислительное выщелачивание под давлением).

Очистка

В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, включает очистку водного раствора, содержащего сульфат металла (например, сульфатную матрицу, насыщенный раствор выщелачивания (HPB), где HPB подвергают любой одной стадии очистки или их сочетанию (также называемым здесь стадиями удаления примесей или компонентов) для удаления определенных примесей или компонентов. В одном или более воплощениях очистка показана на фиг. 1 или фиг. 2а (см. «Очистка»).

После выщелачивания HPB подвергают одной или более стадиям очистки для очистки HPB путем удаления одной или более примесей или компонентов. Тип и количество удаляемых примесей или компонентов зависит, по меньшей мере частично, от типа исходного сырья, из которого формируют HPB, а также от характеристик конечного продукта, получаемого в способе (например, чистоты, качества, когда требуется только один или два из сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4) и т.д.). Примеры примесей или компонентов, подлежащих удалению, включают, не ограничиваясь указанным, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), литий (Li), кобальт (Co) и марганец (Mn). Компоненты, которые могут подлежать удалению, могут включать любой один или два элемента из никеля, кобальта и марганца, так что только один или два из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4) выделяют из кристаллизатора; например, для использования в качестве конечного продукта, такого как сульфат(ы) металла батарейного качества. В противном случае из кристаллизатора выделяют все три из сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). Когда требуются сульфаты металлов батарейного качества, существуют конкретные технические характеристики продукта (пределы) для таких примесей, которые допустимы, например,

для сульфата никеля батарейного качества, и концентрации любых таких примесей, которые присутствуют в исходном сырье, воде или реагентах, используемых в способе, в количестве, превышающем указанные технические характеристики продукта, должны быть снижены.

Существует множество подходящих способов для удаления примесей или компонентов из НРВ. Такие способы включают, не ограничиваясь перечисленным, осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементацию. Выбор подходящего способа (и его рабочих условий) зависит, по меньшей мере частично, от типа и количества удаляемых примесей или компонентов, а также от технических характеристик конечного продукта, получаемого в способе. Например, медь можно удалять путем осаждения, экстракции растворителем, сульфидирования, цементации или ионного обмена и т.д.; железо и алюминий можно удалять путем осаждения или ионного обмена и т.д.; цинк можно удалять путем сульфидирования, экстракции растворителем или ионного обмена и т.д., а кобальт можно удалять путем экстракции растворителем, ионного обмена или окислительного осаждения и т.д. Условия и рабочие параметры для каждого способа общеизвестны и могут быть выбраны в зависимости от типа и количества удаляемой примеси или компонента.

Например, цементация представляет собой процесс, включающий окислительно-восстановительную реакцию между первым ионом металла и первым твердым металлом, посредством чего сначала первый ион металла восстанавливается до второго твердого металла, а первый твердый металл, в свою очередь, окисляется до второго иона металла. Цементацию можно выбирать для удаления, например, меди, потому что она может добавить ценные металлы в процесс (например, путем добавления Ni, если в качестве первого твердого металла используют порошок никеля) без использования других реагентов, и/или поскольку это позволяет удалять примеси (например, путем восстановления) без добавления в процесс кислотных или основных реагентов.

Стадии очистки для удаления примесей или компонентов из НРВ можно выбирать так, чтобы свести к минимуму использование кислотных или основных реагентов. Например, Cu можно удалять путем цементации порошком никеля, для чего требуется небольшое количество кислоты и не требуется основание, и при этом не образуется кислота; напротив, для удаления Cu путем экстракции растворителем (ЭР) требуется один моль серной кислоты на моль удаленной Cu, и вся указанная добавленная кислота подлежит нейтрализации основанием ниже по потоку. Другие примеси, такие как Fe и Al, можно

удалять посредством осаждения путем повышения pH (например, примерно до 5,5), что требует добавленного основания, но не добавленной кислоты; при этом основание можно вводить в качестве внешнего нейтрализующего агента или в качестве основной соли металла, образующейся в способе ниже по потоку. Напротив, удаление Fe и Al с помощью ионного обмена (ИО) требует добавленного основания для поглощения Fe и Al в ионообменной колонке, а также требует добавленной кислоты для удаления Fe и Al из ионообменной колонки, а также дополнительных реагентов или технологических стадий для преобразования этих примесей в утилизируемую форму.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ включает очистку водного раствора, содержащего сульфат металла (НРВ), где НРВ подвергают любой одной стадии очистки или их сочетанию, как описано и показано в примере 1 и на фиг. 2/фиг. 2а (например, см. ЭР меди, Удаление примесей, Ионный обмен примесей); в примере 2 и на фиг. 3 (например, см. ЭР меди, Удаление примесей, Экстракция Со/Мп растворителем); в примере 3 и на фиг. 4 (например, см. Удаление меди, Удаление железа, Контур удаления примесей, Экстракция кобальта/марганца растворителем); в примере 4 и на фиг. 5 (например, см. Контур удаления меди, Удаление железа, Экстракция кобальта/марганца растворителем); в примере 5 и на фиг. 7 (например, см. Осаждение 1 и 2 железа, Цементация меди, Ионный обмен меди) и в примере 7 и на фиг. 6 (например, см. Удаление железа).

Кристаллизация/совместная кристаллизация

Описанный в настоящей заявке способ включает кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла. В одном или более воплощениях кристаллизация показана на фиг. 1 или фиг. 2а (см. «Кристаллизация/совместная кристаллизация» или «Кристаллизация»).

Очищенный НРВ вводят в кристаллизатор в условиях, достаточных для селективной кристаллизации или совместной кристаллизации любого одного из сульфата никеля, сульфата кобальта, сульфата марганца и/или сульфата лития или их сочетания из раствора. Такая селективная кристаллизация происходит в отношении таких компонентов, как литий, натрий, калий, магний, которые остаются в очищенном НРВ (в зависимости от исходного сырья), с получением одного или более кристаллизованных сульфатов металлов (например, сульфатов NMC и/или сульфатов лития) в маточном растворе.

Различные типы кристаллизаторов могут подходить для осуществления селективной кристаллизации или совместной кристаллизации сульфатов NMC и/или сульфатов лития.

Такие кристаллизаторы включают, не ограничиваясь перечисленным, испарительные кристаллизаторы, кристаллизаторы с принудительной циркуляцией (ПЦ), кристаллизаторы с непрямой принудительной циркуляцией (НПЦ) и кристаллизаторы с перегородкой с отводной трубкой (ПОТ). Условия и рабочие параметры таких кристаллизаторов можно выбирать в зависимости от типа и чистоты кристаллизующего сульфата металла и/или типа и концентрации примесей в НРВ. Например, если используют кристаллизатор НПЦ или ПОТ, при кристаллизации сульфатов NMC могут образовываться более крупные кристаллы; это может ингибировать включение примесей во время указанной кристаллизации, таких как литий, натрий, магний и/или калий. Если используют кристаллизатор с принудительной циркуляцией, он может работать под вакуумом для мгновенного охлаждения НРВ до температуры окружающей среды (например, примерно 25°C), что, в свою очередь, может способствовать испарению воды и кристаллизации сульфата NMC и/или сульфата лития. В таких случаях количество испаряемой свободной воды может быть меньше количества, необходимого для достижения точки насыщения некоторых примесей, таких как литий или натрий. Когда кристаллизатор используют для селективной кристаллизации совместно сульфата никеля, сульфата кобальта и сульфата марганца относительно примесей, таких как литий и натрий, кристаллизатор может работать при уровне pH от 1 до 5 или от 1,5 до 2,5. В некоторых воплощениях эффективным является уровень pH менее 0, менее 1,5 или от 0,5 до 1,5.

Кроме того, условия и рабочие параметры кристаллизатора могут быть выбраны для селективной кристаллизации одного сульфата металла или сочетания сульфатов металлов относительно других сульфатов и компонентов (например, примесей) в растворе. Например, когда концентрация одного или двух сульфатов металлов в НРВ очень низкая, а концентрация третьего сульфата металла намного выше, тщательный выбор скорости выпуска из кристаллизатора (например, достаточно высокая скорость выпуска) может обеспечить селективную кристаллизацию третьего сульфата металла относительно одного или двух сульфатов металлов.

Условия и рабочие параметры кристаллизатора также можно выбирать для управления чистотой кристаллизованных сульфатов металлов. Выпуск маточного раствора из кристаллизатора во время кристаллизации и скорость, с которой происходит выпуск, могут влиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов; например, путем селективного ингибирования кристаллизации примесей. Как используется в настоящей заявке, выбор скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации конкретной примеси означает установку скорости выпуска из кристаллизатора в пределах

диапазона возможных скоростей выпуска, которая ингибирует кристаллизацию конкретной примеси в большей степени, чем она ингибировала бы кристаллизацию другой примеси. Скорость выпуска можно выбирать таким образом, чтобы максимально ингибировать кристаллизацию конкретной примеси. Примеси могут представлять собой литий, натрий, калий, магний и т.д. Использование более высокой скорости выпуска маточного раствора помогает поддерживать более низкие концентрации примесей и других компонентов в маточном растворе, которые могут влиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Например, скорость выпуска из кристаллизатора, которая на 40% выше скорости подачи в кристаллизатор (т.е. скорости, с которой очищенный НРВ вводят в кристаллизатор), может привести к получению кристаллизованных сульфатов металлов, по существу свободных от Li (например, < 2% Li, или <1% Li, или <0,5% Li, или <0,1% Li) из-за селективного ингибирования кристаллизации Li. В одном примере, если очищенный НРВ имеет более низкую чистоту, например, из-за 30%-ного увеличения содержания примесей в первичном исходном сырье, это приводит к более низкому выходу кристаллизации NMC за один проход, составляющему примерно 5-10 %, и более высокому общему выпуску маточного раствора.

Кроме того, растворимость примесей может зависеть от температуры; следовательно, выбор температуры кристаллизатора, а также скорости выпуска из кристаллизатора может быть эффективным для управления чистотой кристаллизуемого(ых) сульфата(ов) металла(ов). Например, растворимость сульфата лития уменьшается с повышением температуры, поэтому, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, любой сульфат лития, оставшийся в НРВ, может выпадать в осадок и влиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если кристаллизатор работает при более низких температурах, сульфат лития может оставаться в растворе, и увеличение скорости выпуска из кристаллизатора может удалять сульфат лития из кристаллизатора и предотвращать его выход из раствора с кристаллизующимся сульфатом(ами) металла(ов). Альтернативно, если кристаллизатор работает в различных температурных условиях при сохранении той же скорости выпуска, могут быть получены различные уровни загрязнения литием. Напротив, растворимость натрия увеличивается с повышением температуры. Таким образом, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, натрий может оставаться в растворе, и увеличение скорости выпуска из кристаллизатора может удалять натрий из кристаллизатора до того, как он сможет выйти из раствора с кристаллизующимися сульфатами металлов. Однако, если кристаллизатор работает при более низких температурах, натрий, остающийся в маточном

растворе, может осаждаться из-за его более низкой растворимости или может реагировать с никелем с образованием двойных солей, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов.

Растворимость примесей также может зависеть от количества свободной воды, присутствующей в НРВ и/или маточном растворе, следовательно, управление уровнями воды в кристаллизаторе может быть эффективным средством управления чистотой кристаллизуемого(ых) сульфата(ов) металла(ов). Например, в некоторых случаях сульфаты металлов кристаллизуются из раствора в виде гидратов сульфатов металлов (т.е. кристаллизованные сульфаты металлов и молекулы воды соединены в определенном соотношении как неотъемлемая часть кристалла), что снижает концентрацию воды в маточном растворе. При уменьшении концентрации свободной воды концентрация примесей (например, лития, натрия, калия, магния и т.д.) в маточном растворе также может увеличиваться до такой степени, что они кристаллизуются из раствора и влияют на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если в НРВ и/или маточный раствор добавляют достаточное количество воды в кристаллизаторе, или, если это количество избыточной воды остается в НРВ после обработки выше по потоку (например, по меньшей мере столько воды, сколько ожидается потерять из-за образования гидратов), присутствие этой свободной воды может препятствовать кристаллизации примесей из раствора.

Кристаллизованные сульфаты металлов можно выделять из маточного раствора путем их выгрузки из кристаллизатора. Например, кристаллизованные сульфаты металлов можно выгружать в виде суспензии, которую пропускают на фильтр или в центрифугу для отделения кристаллов от маточного раствора. Фильтрат или центрифугат (т.е. маточный раствор) затем можно направлять обратно в кристаллизатор или часть его можно выпускать, а отделенные кристаллы можно промывать на фильтре или в центрифуге и высушивать. В некоторых случаях, использования только одного кристаллизатора недостаточно для получения достаточно чистых кристаллизованных сульфатов металлов, например, когда НРВ образуется из более грязного исходного сырья. Кристаллы, выгруженные из первого кристаллизатора, затем можно растворять в воде (например, в чистой воде) перед введением во второй кристаллизатор для перекристаллизации и дальнейшей очистки.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ включает кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла, как описано и показано в примере 1 и на фиг. 2/фиг. 2а (например, см. Кристаллизация NMC); в примере 2 и на фиг. 3 (например, см.

Кристаллизация сульфатов кобальта и марганца, Кристаллизация сульфата никеля); в примере 3 и на фиг. 4 (например, см. Кристаллизация кобальта/марганца, Кристаллизация сульфата никеля); в примере 4 и на фиг. 5 (например, см. Кристаллизация NMC); в примере 5 и на фиг. 7 (например, см. Кристаллизация кобальта) и в примере 7 и на фиг. 6 (например, см. Контур кристаллизации никеля и кобальта).

Подщелачивание

Способ, описанный в настоящей заявке, включает подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ включает подщелачивание части маточного раствора с использованием второго нейтрализующего агента для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях подщелачивание и извлечение соли показаны на фиг. 1 или фиг. 2а (см. «Осаждение основной соли металла» и «Извлечение соли» или «Подщелачивание»).

Маточный раствор кристаллизации содержит некристаллизованные сульфаты металлов в дополнение к другим примесям и компонентам, таким как соли и металлы, такие как Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и т.д. Для селективного извлечения этих некристаллизованных сульфатов металлов и образования основных солей металлов для использования выше по потоку в качестве нейтрализующих агентов (также называемых в настоящей заявке первыми нейтрализующими агентами) маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают, чтобы преобразовать некристаллизованные сульфаты металлов, оставшиеся в маточном растворе, в указанные основные соли металлов, такие как гидроксиды металлов (например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.). При подщелачивании маточного раствора может быть добавлено достаточное количество основания для повышения уровня pH до 7,5-10 или 7,5-9,5. Полученные в результате гидроксиды металлов осаждаются из маточного раствора, и их можно выделять от маточного раствора путем фильтрации и промывать с образованием кека, а также их можно повторно подвергать суспендированию с образованием суспензии. Например, гидроксиды металлов можно выделять путем фильтрации, сгущения и фильтрации, или путем центрифугирования, а затем промывать на фильтре или в центрифуге с образованием кека. По меньшей мере часть

кека можно направлять в емкость для повторного суспендирования для получения суспензии с использованием воды или технологических растворов. Гидроксиды металлов можно селективно осаждать из маточного раствора, например, через одноступенчатый или двухступенчатый контур осаждения. Контур осаждения можно использовать для селективного осаждения гидроксидов металлов относительно примесей в гидроксидах металлов из-за их присутствия в маточном растворе.

Гидроксиды металлов вводят в способ выше по потоку и используют в качестве нейтрализующего агента для нейтрализации кислот, вводимых на стадиях выщелачивания и/или очистки. Например, на стадию выщелачивания можно вводить примерно от 0% до 40% гидроксидов металлов (например, в виде кека) и примерно от 60% до 100% гидроксидов металлов (например, в виде кека) можно вводить на стадии очистки. Использование гидроксидов металлов в качестве нейтрализующего агента снижает и/или устраняет необходимость введения внешних нейтрализующих агентов, это снижает использование реагентов (и связанные с этим затраты), а также снижает и/или устраняет дополнительные источники примесей, которые могут повлиять на чистоту продукта (например, катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} из внешнего нейтрализующего агента), причем, в противном случае, потребовалась бы более высокая скорость выпуска из кристаллизатора, чтобы избежать совместного осаждения примесей и загрязнения кристаллизованных сульфатов металлов. В некоторых случаях, чтобы гарантировать наличие достаточного количества основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, доступных для использования в качестве нейтрализующего агента, скорость, с которой маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают с образованием гидроксидов металлов, можно регулировать так, чтобы количество образующихся гидроксидов металлов по меньшей мере приблизительно эквивалентно или приблизительно эквивалентно количеству кислоты, введенной на стадиях выщелачивания и/или очистки. Например, если очищенный НРВ имеет высокую чистоту, может не потребоваться очень высокая скорость выпуска из кристаллизатора для управления чистотой кристаллизованных сульфатов металлов (например, как описано выше), однако, тем не менее, может потребоваться увеличение скорости выпуска из кристаллизатора, чтобы обеспечить образование достаточного количества гидроксидов металлов для использования выше по потоку. В других случаях скорость, с которой маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают с образованием гидроксидов металлов, можно регулировать так, чтобы количество образующихся гидроксидов металлов в сочетании с добавленным количеством внешнего нейтрализующего агента было по меньшей мере приблизительно эквивалентно или

приблизительно эквивалентно количеству кислоты, введенной на стадиях выщелачивания и/или очистки; однако, количество добавляемого внешнего нейтрализующего агента должно быть достаточно низким, чтобы использование внешнего нейтрализующего агента не приводило к введению примесей (например, катионов Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} и т. д.) в концентрации, которая может повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. В таких случаях, можно использовать сочетание образовавшихся гидроксидов металлов и внешнего нейтрализующего агента для регулирования капитальных и/или эксплуатационных затрат. Кроме того, скорость, с которой гидроксиды металлов вводятся выше по потоку способа, можно регулировать с помощью заданного значения pH для указанного процесса (например, выщелачивания, очистки и т. д.).

Кроме того, использование основных солей металлов (например, гидроксидов металлов) в качестве нейтрализующего агента превращает основные соли металлов обратно в сульфаты металлов в очищенном НРВ. Очищенный НРВ, содержащий преобразованные сульфаты металлов, затем поступает в кристаллизатор, где преобразованные сульфаты металлов могут быть кристаллизованы и отделены от маточного раствора. Этот цикл отделения и подщелачивания маточного раствора для превращения некристаллизованных сульфатов металлов в растворе в основные соли металлов и использование этих основных солей металлов в качестве нейтрализующих агентов для превращения основных солей металлов обратно в сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены путем кристаллизации, может повысить выход выделенных, кристаллизованных сульфатов металлов, полученных из определенного исходного сырья.

В дополнение к использованию основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, в качестве нейтрализующего агента, в способе можно использовать внешние источники нейтрализующих агентов (например, добавленные оксиды, гидроксиды и т.д.) на стадиях очистки для нейтрализации кислот и/или для подщелачивания маточного раствора, выходящего из кристаллизатора (также называемые здесь вторым нейтрализующим агентом). Выбор типа (типов) и количества внешнего нейтрализующего агента может зависеть, по меньшей мере частично, от природы стадий очистки и типа сульфата металла и других компонентов в маточном растворе. Как понятно специалисту в данной области техники, существуют различные типы внешних нейтрализующих агентов, которые подходят для использования на стадиях очистки и/или для использования при подщелачивании маточного раствора. Подходящие внешние нейтрализующие агенты включают, не ограничиваясь перечисленным, гидроксид калия (KOH), гидроксид кальция (Ca(OH)_2), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид лития (LiOH) или оксид магния (MgO).

Например, в качестве внешнего нейтрализующего агента можно использовать любое одно соединение из гидроксида калия (KOH), гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), гидроксида натрия (NaOH), гидроксида лития (LiOH) и оксида магния (MgO) или их сочетание. Специалисту в данной области техники также понятно, что существуют типы внешних нейтрализующих агентов, которые меньше подходят для использования на стадиях очистки и/или для использования при подщелачивании маточного раствора. Например, использование аммиака в качестве внешнего нейтрализующего агента может привести к образованию двойных солей, таких как сульфатные соли никеля-аммония, или комплексов металлов, таких как комплексы Ni и/или Co. Такие катионы, соли или комплексы могут сделать процессы не реализуемыми и/или увеличивают эксплуатационные и капитальные затраты из-за наличия необходимых контуров экстракции растворителем.

Количество внешнего нейтрализующего агента можно выбирать в зависимости от природы стадий очистки. Например, если присутствует высокая концентрация Cu, которую необходимо удалить на стадии очистки, тогда может потребоваться высокая концентрация/объем нейтрализующего агента для нейтрализации любой кислоты, образующейся на стадии экстракции меди растворителем. Кроме того, если присутствует высокая концентрация Fe, которое необходимо удалить на стадии очистки, тогда потребуется высокая концентрация/объем нейтрализующего агента для повышения pH и удаления Fe путем гидролиза.

Тип внешнего нейтрализующего агента можно выбирать так, чтобы получать и извлекать посредством стадии извлечения соли определенный побочный продукт, такой как побочный продукт, который имеет промышленную ценность. Например, если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид калия, то его использование приведет к образованию сульфата калия (K_2SO_4), удобрения. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид кальция, то при его использовании образуется гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), продукт, который можно утилизировать как отходы или использовать в гипсокартоне и строительстве. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран оксид магния (MgO), то его использование приведет к образованию сульфата магния. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид лития (LiOH), то его использование приведет к образованию сульфата лития.

Тип внешнего нейтрализующего агента также можно выбирать на основе его способности извлекаться посредством стадии извлечения соли и регенерироваться, так что нейтрализующий агент можно использовать в способе, а затем регенерировать для повторного использования. Например, если в качестве внешнего нейтрализующего агента

выбран гидроксид натрия, то его использование приведет к образованию сульфата натрия в качестве побочного продукта. Гидроксид натрия можно регенерировать из сульфата натрия электролизом. Как правило, электролиз может непосредственно преобразовывать побочный продукт сульфат натрия обратно в гидроксид натрия для повторного использования в способе с образованием серной кислоты во время преобразования. Более конкретно, при электролизе используют приложенный электрический потенциал и одну или более ионоселективных мембран для регенерации кислоты и основания из раствора соли, и его проводят с использованием электрохимической ячейки, которая может включать две или более камер, разделенных селективной мембраной(ами). Например, электролиз может включать 3-камерную ячейку, работающую при напряжении 6 В с плотностью тока 1500-3000 А/м², которая может производить примерно 20%-ный раствор гидроксида натрия вместе с примерно 10 мас.% раствором серной кислоты из сульфата натрия, оба из которых можно рециркулировать для использования в способе выше по потоку. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран LiOH, то его использование приведет к образованию сульфата лития, который может быть преобразован обратно в LiOH с использованием стадии извлечения ниже по потоку, такой как подщелачивание и кристаллизация, или электролиза, или может быть преобразован в карбонат лития в качестве товарного продукта.

В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящей заявке, способ включает подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла, как описано и показано в примере 1 и на фиг. 2/фиг. 2а (например, см. Извлечение никеля, кобальта и марганца); в примере 2 и на фиг. 3 (например, см. Осаждение гидроксида кобальта и марганца, Осаждение гидроксида никеля); в примере 3 и на фиг. 4 (например, см. Извлечение кобальта и марганца, Осаждение гидроксида никеля, К производству сульфата калия); в примере 4 и на фиг. 5 (например, см. Осаждение никеля, марганца, кобальта (NMC), К производству сульфата калия); в примере 5 и фиг. 7 (например, см. Осаждение гидроксида кобальта, К производству сульфата натрия) и в примере 7 и на фиг. 6 (например, см. Контур осаждения никеля и кобальта, К производству сульфата калия).

Способ образования сульфата металла

В одном или более воплощениях настоящего изобретения способ, описанный в настоящей заявке, обеспечивает селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию любого одного из сульфата никеля (NiSO₄), сульфата кобальта (CoSO₄),

сульфата марганца (MnSO_4) и сульфат лития ((Li_2SO_4)) или их сочетания. В одном или более воплощениях настоящего изобретения способ, описанный в настоящей заявке, обеспечивает селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию одного или двух сульфатов из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, обеспечивает селективную совместную кристаллизацию всех трех сульфатов из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов батарейного качества. В одном или более воплощениях способ обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов электролитического качества. В одном или более воплощениях в способе, описанном в настоящей заявке, не используют контуры экстракции растворителем для выделения кристаллизованных сульфатов металлов батарейного качества. В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, снижает капитальные и эксплуатационные затраты, увеличивает выход кристаллизованных сульфатов металлов и/или снижает или предотвращает образование твердых отходов в виде сульфата натрия (когда гидроксид натрия используют в качестве внешнего нейтрализующего агента, а сульфат натрия снова превращается в гидроксид натрия посредством электролиза, или когда уменьшается количество требуемого внешнего нейтрализующего агента).

В некоторых воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, снижает капитальные и эксплуатационные затраты, поскольку в нем используют кристаллизатор для выделения кристаллизованных сульфатов металлов вместо контуров экстракции растворителем. Хотя для кристаллизации требуется затрата энергии, она не требует использования дополнительных реагентов, что снижает эксплуатационные расходы. Кроме того, капитальные затраты, связанные с кристаллизацией, ниже, чем затраты, связанные с контурами экстракции растворителем.

В других воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, снижает капитальные и эксплуатационные затраты посредством сокращения использования реагентов. Например, контур экстракции растворителем никеля для образования сульфата никеля требует расхода 1 моль серной кислоты и 2 моль гидроксида натрия на моль полученного сульфата никеля. Напротив, кристаллизация не требует использования каких-либо добавленных реагентов. Способ, описанный в настоящей заявке, может сократить использование реагентов, даже если стадию экстракции растворителем используют как

часть стадии очистки, поскольку указанная экстракция растворителем, как правило, будет иметь меньшую загрузку (т.е. примеси в более низких концентрациях) и, таким образом, потребует меньше кислоты и основания. В некоторых воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, снижает капитальные и эксплуатационные затраты посредством сокращения количества технологических стадий. Сокращение количества технологических стадий не только снижает капитальные и эксплуатационные затраты, но также снижает сложность процесса и, следовательно, снижает сложность инфраструктуры и набора навыков, необходимых для проведения процесса. Например, экстракция растворителем представляет собой относительно сложную типовую операцию, требующую множества стадий экстракции, мокрой очистки и отпарки, а также требующую систем для очистки водных стоков, удаления шлама, рекуперации органических паров и противопожарной защиты. Используя кристаллизатор для выделения кристаллизованных сульфатов металлов вместо контуров экстракции растворителем, можно избежать такой сложности процесса (и связанных с этим затрат).

В других воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, увеличивает выход кристаллизованных сульфатов металлов посредством уменьшения или предотвращения добавления определенных примесей или компонентов, таких как литий, натрий, калий или магний на стадиях выщелачивания и/или очистки способа. Например, по мере увеличения выхода кристаллизованных сульфатов металлов за один проход, в маточном растворе в кристаллизаторе также увеличивается концентрация примесей, таких как литий, натрий и т.д. В результате скорость выпуска из кристаллизатора также должна увеличиваться, чтобы регулировать чистоту кристаллизованных сульфатов металлов (например, путем ингибирования или предотвращения достижения концентраций насыщения примесей в маточном растворе). Однако увеличение скорости выпуска из кристаллизатора может привести к неэффективности, поскольку выпускаемые некристаллизованные сульфаты металлов будут подщелачиваться и осаждаться, расходуя реагенты. Таким образом, уменьшение или предотвращение добавления этих примесей на стадиях выщелачивания и/или очистки способа означает, что кристаллизатор можно эксплуатировать с более низкой скоростью выпуска, избегая при этом совместной кристаллизации примесей с сульфатами металлов, что может улучшить выход кристаллизованных сульфатов металлов за один проход, а также снизить эксплуатационные расходы. В одном или более воплощениях способа по настоящему изобретению добавление определенных примесей (например, лития, натрия, магния и т.д.) снижают или предотвращают посредством использования основных солей металлов (например, гидроксидов металлов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и

т.д.), выпадающих в осадок из маточного раствора, отводимого из кристаллизатора. В некоторых воплощениях осаждение и промывку основных солей металлов тщательно регулируют (например, путем выбора уровней pH, использования двухступенчатых контуров осаждения и т.д.) для снижения или предотвращения осаждения примесей (например, лития, натрия, магния и т.д.) с получением основных солей металлов.

В некоторых воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, повышает выход кристаллизованных сульфатов металлов посредством использования цикла выделения и подщелачивания маточных растворов кристаллизации для превращения некристаллизованных сульфатов металлов в растворе в основные соли металлов (например, гидроксиды металлов) и использования этих основных солей металлов в качестве нейтрализующих агентов для превращения солей обратно в сульфаты металлов для кристаллизации. Повторяющийся характер цикла обеспечивает очень хорошее извлечение кристаллизованных сульфатов металлов.

В других воплощениях способ, описанный в настоящей заявке, снижает или предотвращает образование потока отходов в виде сульфата натрия путем регенерации гидроксида натрия из сульфата натрия. Сульфат натрия является побочным продуктом, рыночная ценность которого, как правило, невысока, и потенциально он может стать дорогостоящим отходом как с экологической, так и с экономической точки зрения.

Дополнительные примеры воплощений включают:

1. Способ получения сульфата металла, включающий: кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит некристаллизованный сульфат металла; выделение кристаллизованного сульфата металла из маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

2. Способ по воплощению 1, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла.

3. Способ по воплощению 2, в котором превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

4. Способ по воплощению 3, в котором подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для получения количества основной соли металла, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, подлежащей нейтрализации выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

5. Способ по воплощению 3 или 4, в котором использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента на стадии выщелачивания.

6. Способ по любому из воплощений 3-5, в котором использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента на стадии очистки.

7. Способ по любому из воплощений 1-6, в котором подщелачивание части маточного раствора включает использование второго нейтрализующего агента для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла.

8. Способ по воплощению 7, в котором второй нейтрализующий агент представляет собой гидроксид натрия, и гидроксид натрия превращается в сульфат натрия при превращении некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла.

9. Способ по воплощению 8, дополнительно включающий превращение сульфата натрия обратно в гидроксид натрия посредством электролиза.

10. Способ по любому из воплощений 1-7, в котором второй нейтрализующий агент представляет собой любое одно соединение из гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития или оксида магния или их сочетание.

11. Способ по воплощению 10, в котором использование любого одного соединения из гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития или оксида магния или их сочетания приводит к образованию любого одного из сульфата калия, сульфата кальция, сульфата лития или сульфата магния или их сочетания в качестве побочного продукта.

12. Способ по любому из воплощений 1-11, дополнительно включающий кристаллизацию некристаллизованного сульфата металла.

13. Способ по любому из воплощений 1-12, в котором кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

14. Способ по любому из воплощений 1-13, в котором кристаллизация сульфата

металла дополнительно включает регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

15. Способ по воплощению 14, в котором регулирование количества свободной воды включает регулирование скорости испарения воды из кристаллизатора или регулирование добавления воды в кристаллизатор.

16. Способ по любому из воплощений 13-15, в котором примесь включает литий, натрий, калий или магний.

17. Способ по любому из воплощений 1-16, дополнительно включающий выщелачивание исходного сырья и образование водного раствора, включающего сульфат металла.

18. Способ по воплощению 17, в котором исходное сырье включает любой один вид сырья из смешанных осадков гидроксидов, смешанных осадков сульфидов, концентрата сульфида никеля, концентрата сульфида кобальта, латерита никеля, никелевого штейна, ферроникеля, материала, полученного из переработанных литий-ионных батарей, или лома производства литий-ионных батарей, или отработанного катодного материала или их сочетание.

19. Способ по любому из воплощений 1-18, дополнительно включающий выделение основной соли металла из маточного раствора.

20. Способ по воплощению 19, в котором выделение основной соли металла включает использование одноступенчатого или двухступенчатого контура осаждения и селективное осаждение основной соли металла.

21. Способ по любому из воплощений 1-20, в котором сульфат металла представляет собой любой один из сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца или их сочетание.

22. Способ по любому из воплощений 1-21, в котором основная соль металла включает гидроксид металла.

23. Способ по воплощению 22, в котором гидроксид металла включает любой один из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца или их сочетание.

24. Способ по любому из воплощений 21-23, в котором кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию из водного раствора любого одного или двух сульфатов из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта.

25. Способ по любому из воплощений 21-23, в котором кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию из водного раствора любого сочетания

сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта.

26. Способ по любому из воплощений 1-25, в котором кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла батарейного качества или кристаллизованный сульфат металла электролитического качества.

27. Способ по воплощению 1, дополнительно включающий выщелачивание исходного сырья с образованием водного раствора, содержащего сульфат металла, где исходное сырье включает материал, полученный из переработанных литий-ионных батарей, или лом производства литий-ионных батарей; кристаллизованный сульфат металла включает сульфат никеля, сульфат кобальта и сульфат марганца; основная соль металла включает гидроксид никеля, гидроксид кобальта и гидроксид марганца, и кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации литиевой примеси при кристаллизации сульфата металла.

28. Способ по воплощению 27, в котором кристаллизацию сульфата металла проводят при уровне pH в диапазоне <0-5.

29. Способ по воплощению 28, в котором уровень pH составляет 1,5-2,5.

30. Способ по любому из воплощений 27-29, в котором подщелачивание части маточного раствора включает добавление основания, которое включает гидроксид щелочного металла или щелочноземельного металла.

31. Способ по воплощению 30, в котором добавление основания повышает pH до уровня в диапазоне 7,5-10.

32. Способ по воплощению 31, в котором уровень pH составляет 7,5-9,5.

33. Способ по любому из воплощений 27-32, в котором кристаллизация сульфата металла включает добавление серной кислоты в водный раствор.

34. Способ по любому из воплощений 27-33, в котором кристаллизация сульфата металла включает выпаривание количества воды из водного раствора, которое меньше, чем количество воды, которое необходимо выпарить для достижения точки насыщения литиевой примеси и/или натриевой примеси.

35. Способ по воплощению 34, в котором литиевая примесь представляет собой Li_2SO_4 , а натриевая примесь представляет собой Na_2SO_4 .

36. Способ по любому из воплощений 27-35, в котором подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает удаление основной соли металла из маточного раствора и образование кека основной соли металла.

37. Способ по воплощению 36, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает использование первой части кека при выщелачивании исходного сырья.

38. Способ по воплощению 37, в котором первая часть составляет 0-40 мас.% кека.

39. Способ по любому из воплощений 36-38, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает использование второй части кека на стадии очистки.

40. Способ по воплощению 39, в котором вторая часть составляет 60-100 мас.% кека.

41. Способ по любому из воплощений 27-40, в котором кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла батарейного качества.

42. Способ по любому из воплощений 27-41, в котором исходное сырье включает по меньшей мере 50 мас.% материалов переработанных литий-ионных батарей и/или лома производства литий-ионных батарей.

Для лучшего понимания изобретения, описанного в настоящей заявке, приведены нижеследующие примеры. Следует понимать, что эти примеры предназначены только для иллюстративных целей. Следовательно, они никоим образом не должны ограничивать объем настоящего изобретения.

Примеры

Пример 1

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, далее описывается гидрометаллургический способ, предназначенный для переработки металлов из черновой массы, включающей Ni, Co, Mn и Li, и получения материала, пригодного для производства аккумуляторных батарей. Основные стадии способа описаны в нижеследующих разделах и показаны на фиг. 2.

Выщелачивание

Выщелачивание черновой массы и выщелачивание NMC

Черновую массу с приблизительным химическим составом, указанным в таблице 1.0 ниже, подавали в контур выщелачивания черновой массы со скоростью подачи 4,3 метрических тонны в час, выщелачивали в последовательности атмосферных реакторов с использованием потока предварительно охлажденной разбавленной кислоты и пероксида водорода, чтобы достичь полного растворения ценных металлов, таких как никель, кобальт и литий. Это выщелачивание регулировали для получения подходящего окислительно-

восстановительного потенциала (ОВП) для облегчения выщелачивания высоко окисляемых компонентов, включая марганец и кобальт. В время этой стадии графит в черновой массе попадал в остаток от выщелачивания, который фильтровали, промывали и отделяли с помощью ленточного вакуумного фильтра. Крепкий фильтрат с фильтра перемещали на стадию повторного выщелачивания NMC гидроксидов, а слабый фильтрат с промывки фильтра возвращали на выщелачивание черновой массы. Пример химического состава крепкого фильтрата для повторного выщелачивания NMC гидроксидов представлен ниже в таблице 2.0. При повторном выщелачивании NMC гидроксидов любой избыток NMC гидроксидов из расположенного ниже по потоку контура извлечения NMC повторно растворяли при нейтрализации серной кислотой (см. ниже). Температуру черновой массы и реакторов повторного выщелачивания поддерживали на уровне 65°C с помощью внешней рециркуляционной системы охлаждения. Пыль и вредные пары из емкостей для выщелачивания собирали в скруббере с насадочной колонной, в котором использовали разбавленный NaOH для удаления этих соединений перед дальнейшей очисткой и выгрузкой. Полученный раствор NMC после повторного выщелачивания направляли в расположенный ниже по потоку контур экстракции растворителем меди через контур удаления фторида.

Таблица 1.0 – Химический состав черновой массы

Содержание основных элементов, мас. %													
Черновая масса	Ni	Co	Mn	Li	Na	C	Fe	Al	Cu	Mg	Zn	P	F
№ 1	1,7	31,2	2	3,7	0,1	31,5	0,5	3,5	2,9	0,1	0,1	0,4	1,5
№ 2	21,3	4,34	0,2	3,4	0,1	37	0,1	1	0,7	<0,1	<0,1	0,7	1,5
№ 3	12,1	2,9	3,5	2,5	0,1	56	<0,1	1,4	1,3	<0,1	<0,1	0,3	1,9
№ 4	21,3	18,4	16,9	6,4	<0,1	10,4	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	0,7	1,5

Таблица 2.0 – Химический состав крепкого фильтрата для повторного выщелачивания NMC гидроксида

Содержание основных элементов, г/л													
	Ni	Co	Mn	Li	Na	C	Fe	Al	Cu	Mg	Zn	P	F
Состав крепкого фильтрата	59,9	12	0,5	9,5	<0,1	0	0,3	2,7	2,1	<0,3	<0,2	1,8	2,2

ЭР меди

Экстракция меди растворителем

Медь из насыщенного раствора выщелачивания извлекали путем экстракции меди растворителем (ЭР Cu) с расходом примерно 15 м³/ч (НРВ; см. «Выщелачивание») перед его дальнейшей обработкой для извлечения никеля, кобальта и марганца. Экстрагент, используемый в этом контуре ЭР, представлял собой LIX 860N-I или органический реагент с аналогичными свойствами. Насыщенный медью НРВ подавали на стадию удаления органических веществ, чтобы предотвратить контакт остаточных органических веществ от выщелачивания черновой массы с реагентами для экстракции меди растворителем, что приводит к загрязнению органического вещества ЭР и ухудшению рабочих параметров. Этого достигали посредством использования многослойного фильтра, состоящего из структурированной насадки для объединения основной массы улавливаемых органических веществ. Под насадкой находился слой антрацита на слое более мелкозернистого гранатового песка. Антрацит и гранатовый песок удаляли твердые частицы и действовали как дополнительная накопительная среда для органических веществ. Во время работы органические вещества поднимались вверх и собирались в верхней части фильтра, где их удаляли из процесса. Твердые вещества, оставшиеся в установке, удаляли посредством стадии обратной промывки и фильтрации, при этом кек на фильтре выгружали в контейнер для утилизации. Наконец, НРВ подавали в колонну с гранулированным активированным углем (ГАК), где остатки органических веществ в обработанной водной среде выгружали в количестве менее 1 об. ppm перед подачей в контур экстракции. В качестве альтернативы или в дополнение к этому, используют стадию промывки органических веществ или стадию выпаривания/дистилляции для удаления уловленных органических веществ, полученных при выщелачивании черновой массы.

Медь из НРВ загружали в три стадии экстракции ЭР Cu и проводили ее мокрую очистку, используя часть кислого удаляющего раствора. Мокрую очистку органических веществ проводили в две стадии для удаления в основном железа, которое поступало в органический материал во время экстракции. Подвергнутый мокрой очистке водный раствор возвращали в контур экстракции.

Медь и некоторое остаточное количество иона трехвалентного железа, которые были внесены в органические вещества, удаляли с помощью раствора серной кислоты. Насыщенный сульфатом меди удаляющий раствор подавали на стадию обработки органики для удаления любых остаточных органических веществ перед отправкой на установку электролитического осаждения для производства медного катодного материала.

Раствор рафината после экстракции также подавали на стадию обработки органики перед поступлением в контур удаления примесей.

См. фиг. 2 (ЭР Cu).

Удаление примесей

Осаждение примесей, повторное выщелачивание Fe/Al и осаждение

Раствор рафината после экстракции меди растворителем подавали на стадию осаждения, где NMC гидроксиды, полученные ниже по потоку, использовали в качестве нейтрализующего агента для реакции с присутствующими свободной кислотой, железом и сульфатом алюминия. Реакторы продували воздухом, чтобы гарантировать, что все железо окислилось до формы трехвалентного железа. Железо и алюминий осаждались в виде гидроксидов. В реакторах NMC гидроксиды почти полностью превращались обратно в сульфаты металлов.

Суспензию из бака для осаждения примесей перекачивали на фильтр-пресс, на котором кек гидроксида примесного металла отделяли и перемещали в процесс повторного выщелачивания. Фильтрат подавали на стадию заключительной фильтрации для удаления любых мелких частиц из раствора перед подачей в контур ионного обмена примесей ниже по потоку.

Кек, подаваемый в контур повторного выщелачивания, смешивали с раствором серной кислоты, который снижал pH до примерно 1,5, для растворения любых остаточных твердых частиц NMC, присутствующих в кеке. В той же реакторной линии систему подщелачивали для повышения pH до примерно 4-5,5, чтобы облегчить повторное осаждение железа и алюминия. Полученную суспензию затем подавали на фильтр-пресс, где кек удаляли в качестве остатка, а фильтрат возвращали обратно в процесс. См. фиг. 2 (Осаждение Fe/Al).

Ионный обмен примесей

Ионный обмен примесей

Целью ионного обмена (ИО) примесей было удаление цинка и остатков меди из очищенного НРВ перед его дальнейшей обработкой для извлечения кобальта, никеля и марганца. Подачу для ионного обмена предварительно кондиционировали разбавленной кислотой для доведения pH подачи до приблизительно 3 перед загрузкой колонок.

Ионообменные колонки заполняли Lewatit VP OC 1026 или эквивалентной ионообменной смолой, которая имеет высокое сродство к цинку. Цинк и другие примеси

металлов в следовых количествах в этих условиях поглощаются смолой, в то время как раствор, насыщенный NMC, проходит далее через этот контур в контур кристаллизации NMC. См. фиг. 2 (Контур ИО примесей).

Кристаллизация NMC

Кристаллизация сульфата никеля/кобальта/марганца

Назначением испарителя/кристаллизаторов NMC была очистка сульфатов NMC металлов путем их кристаллизации из раствора с сохранением $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ в маточном растворе. Выходящий поток из контура выше по потоку ионного обмена примесей предварительно кондиционировали с использованием разбавленного раствора серной кислоты для получения pH, составляющего 1, перед подачей в контур кристаллизации NMC. Контур состоял из испарителя с принудительной циркуляцией (ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью воздуходува для механической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для проведения испарения в блоке, работающем при температуре 65°C. Вода в испарителе мгновенно испарялась для концентрирования раствора до ~10-15 г/л Li перед последующими стадиями кристаллизации при охлаждении.

Полученную суспензию перекачивали из рециркуляционного колена испарителя в последовательность вакуумных кристаллизаторов мгновенного испарения, которые постепенно снижали температуру до 20°C. По мере охлаждения раствора посредством мгновенного испарения испарялось больше воды, что способствовало кристаллизации в основном никеля, марганца и кобальта в виде гидратированных сульфатов, в то время как первичные примеси преимущественно оставались в маточном растворе.

Полученную суспензию затем дополнительно охлаждали в блоке кристаллизатора с поверхностным охлаждением с использованием внешнего охлаждающего контура до таких низких температур как 0°C (можно использовать более высокие температуры). Пониженная растворимость NMC компонентов в маточном растворе при более низких температурах приводила к образованию дополнительного кристаллического продукта. Все полученные кристаллизованные сульфаты металлов подавали в блок ленточной фильтрации и промывали. Кек из NMC сульфатов затем повторно растворяли путем смешивания с деминерализованной водой до 120 г/л (объединенного NMC) и подавали на расположенную ниже по потоку установку для катодов батарей. Часть или весь фильтрат направляли в контур регенерации NMC. Это был выпускаемый поток контура кристаллизатора. Дополнительное количество маточного раствора также выпускают, если того требуют

условия процесса. См. фиг. 2 (Контур кристаллизации NMC). См. таблицу 3.0 для примера массового баланса стадии кристаллизации NMC, включая технологические условия кристаллизатора, подаваемый поток в блок кристаллизатора, выпускаемый поток контура кристаллизатора, поток полученных кристаллизованных сульфатов металлов и степень извлечения.

Таблица 3.0. Массовый баланс стадии кристаллизации NMC

	Количество основных элементов												
	Ni	Co	Mn	Li	Na	C	Fe	Al	Cu	Mg	Zn	P	F
Подача в испаритель/ кристаллизатор, г/л	58,7	19,8	49,6	8,4	0,8	0	0	0	0	0,3	0	1	0
Выпуск кристаллизатора, г/л	35,3	10,7	110	27,5	2,8	0	0	0	0	0,8	0	2,1	0
Кристаллы после отделения и промывки, мас. %	11,4	4,8	4,5	0,2	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0
Скорость испарения, % (Масса испарившегося вещества/общая начальная масса)	37												
Температура испарения, °C	40												
Температура кристаллизации с охлаждением - Температура выпуска кристаллизатора, °C	0												
Степень извлечения за один проход, %	52-60												

Извлечение никеля, кобальта и марганца

Назначением контура извлечения NMC с высоким содержанием Li было осаждение никеля, кобальта и марганца из выпускаемого потока кристаллизатора (ниже насыщения кристаллизатора) в виде гидроксидов. В качестве модификатора pH использовали гидроксид натрия. Выпускаемый поток кристаллизации NMC реагировал в реакторах с непрерывным перемешиванием с гидроксидом натрия для работы при pH, составляющем 8,5, что способствовало осаждению никеля, марганца и кобальта в виде гидроксидов.

Контур состоял из реакторной линии, за которой следовал блок фильтрации. Объединенный фильтрат и промывную воду с фильтр-пресса направляли ниже по потоку в процесс извлечения лития.

Продукт в виде промытого кека с фильтр-пресса состоял из NMC гидроксидов, которые использовали в качестве нейтрализующего агента для контура осаждения Fe/Al выше по потоку, чтобы снизить добавление натрия в основной технологический контур и улучшить степень превращения за один проход в контуре кристаллизации NMC. Любой избыток NMC гидроксида возвращали в блок повторного выщелачивания NMC гидроксидов и подвергали реакции с серной кислотой для повторного растворения металлов в виде сульфатов обратно в раствор. См. фиг. 2 (Осаждение NMC гидроксида).

На общем уровне способ получения сульфата металла, описанный выше в примере 1, может быть описан следующим образом со ссылкой на фиг. 2а.

Исходное сырье, содержащее материал, полученный из переработанных литий-ионных батарей, или лом производства литий-ионных батарей, сначала выщелачивают с образованием водного раствора, содержащего сульфаты металлов. В некоторых вариантах исходное сырье может содержать по меньшей мере 50% материала, полученного из переработанных литий-ионных батарей, или лома производства литий-ионных батарей, но возможны и другие составы исходного сырья.

При необходимости можно выполнять одну или более дополнительных стадий фильтрации и очистки для фильтрации раствора выщелачивания и удаления различных примесей. Как описано выше в связи с примером 1, эти стадии могут включать фильтрацию, удаление фтора, удаление меди и удаление алюминия, железа и цинка. На фиг. 2а эти стадии концептуально показаны как одна стадия «Очистка».

Затем проводят стадию кристаллизации, на которой сульфат металла, который включает сульфат никеля, сульфат кобальта и сульфат марганца, кристаллизуют из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе. Маточный раствор также содержит некристаллизованный сульфат металла. Во время стадии кристаллизации маточный раствор выпускают, и скорость выпуска регулируют для селективного ингибирования кристаллизации литиевой примеси при кристаллизации сульфата металла. В некоторых вариантах способа это может привести к получению кристаллизованных сульфатов металлов, по существу свободных от лития. Например, кристаллизованные сульфаты металлов могут содержать менее 2 мас.% лития или в некоторых вариантах менее 1% или менее 0,5%.

В некоторых вариантах способа стадию кристаллизации проводят при уровне pH в

диапазоне 0-5, а в конкретных вариантах в диапазоне 1,5-2,5.

Затем кристаллизованный сульфат металла выделяют из маточного раствора.

Часть маточного раствора подщелачивают для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла, включающую гидроксид никеля, гидроксид кобальта и гидроксид марганца. Подщелачивание можно проводить различными способами, но в некоторых вариантах оно включает добавление основания, включающего гидроксид щелочного металла или щелочноземельного металла, в частности гидроксид натрия. В некоторых примерах добавление основания повышает уровень pH до диапазона 7,5-10, в конкретных примерах до 7,5-9,5.

Затем основную соль металла используют выше по потоку от кристаллизации сульфата металла, где ее можно использовать в качестве нейтрализующего агента.

В некоторых вариантах, стадия подщелачивания включает удаление основной соли металла из маточного раствора в виде кека. Например, первую часть кека, т.е. до 40%, можно использовать выше по потоку при выщелачивании исходного сырья. Другую часть кека, например, 60% или более, можно использовать на стадии очистки, например, добавлять на стадии удаления Fe и Al. Также возможно использовать весь кек на стадии очистки.

Кристаллизованные сульфаты металлов могут быть батарейного качества и пригодны для последующего производства новых материалов для батарей.

Пример 2

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, ниже описан гидрометаллургический способ извлечения раствора сульфата кобальта и марганца и раствора сульфата никеля, полученного из исходного сырья, содержащего никель, марганец, кобальт и литий, с использованием экстракции Co/Mn растворителем, кристаллизации Co/Mn и кристаллизации Ni. В частности, ниже описан способ, включающий стадию выщелачивания черновой массы, за которой следует стадия удаления примесей, стадия удаления Co/Mn, стадия кристаллизации Co/Mn и селективная кристаллизация никеля относительно лития. Основные технологические стадии, а также варианты типовых операций изображены на блок-схеме на фиг. 3.

Выщелачивание

Выщелачивание черновой массы и NMC выщелачивание

Подаваемую черновую массу выщелачивали в последовательности атмосферных

реакторов с использованием предварительно охлажденного потока разбавленной кислоты и пероксида водорода для достижения полного растворения ценных металлов, таких как Ni, Co и литий. Это выщелачивание регулировали с получением подходящего окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) для облегчения выщелачивания высоко окисляемых компонентов, включая марганец и кобальт. На этой стадии графит в черновой массе попадал в остаток от выщелачивания, который фильтровали, промывали и отделяли с помощью ленточного вакуумного фильтра. Крепкий фильтрат (с фильтра) перемещали на стадию повторного выщелачивания NMC гидроксидов, а слабый фильтрат (промывная вода с фильтра) возвращали на выщелачивание черновой массы. При повторном выщелачивании NMC гидроксидов любые избыточные NMC гидроксиды из расположенного ниже по потоку контура регенерации NMC повторно растворяли при нейтрализации серной кислотой (см. ниже). Температуру реакторов для черновой массы и повторного выщелачивания поддерживали на уровне 65°C с помощью внешней рециркуляционной системы охлаждения. Пыль и вредные пары из емкостей для выщелачивания собирали в скруббере с насадочной колонной, в котором использовали разбавленный NaOH для удаления этих соединений перед дальнейшей очисткой и выгрузкой. Полученный NMC раствор после повторного выщелачивания направляли ниже по потоку в контур экстракции меди растворителем через контур удаления фторида.

ЭР меди

Экстракция меди растворителем

Экстракция меди растворителем (ЭР Cu) обеспечивала извлечение меди из насыщенного раствора выщелачивания (НРВ; см. Выщелачивание) перед его дальнейшей обработкой для извлечения никеля, кобальта и марганца. Экстрагентом, используемым в этой схеме ЭР, был LIX 860N-I или органический экстрагент с аналогичными свойствами. Насыщенный медью НРВ подавали на стадию удаления органических веществ, чтобы предотвратить контакт остаточных органических веществ после выщелачивания черновой массы с реагентами для экстракции меди растворителем, что приводит к загрязнению органического экстрагента ЭР и ухудшению рабочих параметров. Этого достигали путем использования многослойного фильтра, состоящего из структурированной насадки для объединения основной массы уловленных органических веществ. Под насадкой находился слой антрацита на слое более мелкозернистого гранатового песка. Антрацит и гранатовый песок удаляли твердые частицы и действовали как дополнительные объединяющие среды для органических веществ. Во время работы органические вещества поднимались вверх и

собирались в верхней части фильтра, где их удаляли из процесса. Твердые частицы, оставшиеся в блоке, удаляли с помощью стадии обратной промывки и фильтрации, при которой фильтровальный кек выгружали в контейнер для утилизации другими. Наконец, НРВ подавали в колонку с гранулированным активированным углем (ГАУ), где остаточное содержание органических веществ в обработанной водной среде выгружали в количестве менее 1 об. ppm перед подачей в контур экстракции. В качестве альтернативы или в дополнение к этому, используют стадию промывки органических веществ или стадию выпаривания/дистилляции для удаления уловленных органических веществ, полученных при выщелачивании черновой массы.

Медь в НРВ загружали в три стадии экстракции ЭР Cu и подвергали мокрой очистке, используя часть кислого удаляющего раствора. Мокрую очистку органики проводили в две стадии для удаления, в основном, железа, которое попало в органику во время экстракции. Промытый водный раствор возвращают в контур экстракции.

Медь и некоторое остаточное количество ионов трехвалентного железа, которые были поглощены органическим экстрагентом, удаляли с использованием раствора серной кислоты. Насыщенный сульфатом меди удаляющий раствор подавали на стадию обработки органики для удаления любых остаточных органических веществ перед отправкой на установку электролитического выделения (ЭВ) для производства медного катодного материала.

Раствор рафината после экстракции также подавали на стадию обработки органики перед поступлением в контур удаления примесей.

Удаление примесей

Осаждение примесей, повторное выщелачивание Fe/Al и осаждение

Раствор рафината из экстракции растворителем меди подавали в контур осаждения, где NMC гидроксиды, полученные ниже по потоку, использовали в качестве нейтрализующего агента для реакции с присутствующими свободной кислотой, сульфатом железа и алюминия. Реакторы продували воздухом, чтобы гарантировать, что все железо окислилось до трехвалентной формы. Железо и алюминий осаждаются в виде гидроксидов примерно при pH 5-5,5. В реакторах NMC гидроксиды почти полностью превращались обратно в сульфаты металлов. Суспензию из баков для осаждения примесей перекачивали на фильтр-пресс, где кек гидроксидов примесных металлов отделяли и перемещали в процесс повторного выщелачивания. Фильтрат подавали на стадию заключительной фильтрации для удаления любых мелких частиц из раствора перед подачей ниже по потоку

в контур экстракции Co/Mn растворителем.

Кек, подаваемый в контур повторного выщелачивания, смешивали с раствором серной кислоты, который снижал pH примерно до 1,5 для растворения любых остаточных твердых частиц NMC, присутствующих в кеке. В той же реакторной линии систему подщелачивали с повышением pH примерно до 4-5,5, чтобы облегчить повторное осаждение железа и алюминия. Полученную суспензию затем подавали на фильтр-пресс, где кек удаляли в качестве остатка, а фильтрат возвращали обратно в процесс.

Экстракция растворителем и очистка Co/Mn

Экстракция Co/Mn растворителем

Назначение ЭР Co/Mn состоит в выделении кобальта и марганца из никельсодержащего раствора при дополнительном удалении остаточных примесей в насыщенном кобальтом и марганцем удаляющем растворе перед кристаллизацией.

Экстрагент, используемый в этом контуре ЭР, представляет собой выпускаемый в промышленности Суапех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфеновая кислота), разбавленный алифатическим растворителем с высокой температурой воспламенения (называемый в настоящей заявке органикой или органическим экстрагентом).

Рециркулируемый сульфат никеля из расположенного ниже по потоку контура кристаллизации никеля использовали для предварительной загрузки отпаренного органического экстрагента в определенной степени, а затем добавляли гидроксид натрия для регулирования pH, дополнительной загрузки и нейтрализации свободной кислоты, образующейся при загрузке. Рафинат со стадии предварительной загрузки, содержащий незагруженные сульфаты металлов, подавали на стадию осаждения гидроксида никеля.

При экстракции кобальт, марганец и следы никеля, а также некоторые остаточные примеси экстрагировали органическим экстрагентом. Загруженный органический экстрагент подвергали мокрой очистке для удаления слабо связанных примесей до того, как кобальт и марганец удаляли из органического экстрагента раствором серной кислоты. Часть удаляющего раствора кобальта использовали для мокрой очистки, а остальное направляли на очистку органики для снижения содержания остаточных органических веществ до уровня менее 1 об. ppm перед направлением в контур очистки кобальта и марганца/контур удаления примесей. Поток рафината, насыщенного никелем, после экстракции также подавали на стадию обработки органики перед переходом к процессу извлечения никеля.

Свободный от органических веществ удаляющий раствор, насыщенный Co/Mn, подавали в процесс ионного обмена цинка при pH, составляющем 3 (см. Контур удаления

примесей). Ионообменные колонки были заполнены Lewatit VP OC 1026 или эквивалентной ионообменной смолой, которая высвобождала ионы водорода по мере захвата цинка и любых следов ионов меди и железа из раствора, насыщенного Co/Mn. Насыщенный Co/Mn раствор пропускали через ионообменные колонки, в которых цинк, обладающий высоким сродством к смоле, поглощался. Выходящий раствор на выходе из колонки перекачивали в контур кристаллизации кобальта и марганца.

Для удаления поглощенного цинка из насыщенной смолы использовали элюирующий раствор разбавленной серной кислоты. Насыщенный цинком элюат подавали на реакторную линию, куда добавляли гидросульфид натрия (NaHS) для осаждения цинка в виде сульфида. Твердые вещества отделяли на фильтр-прессе и направляли в барабан для хранения. Затем фильтрат нейтрализовали избытком гидроксида кобальта и марганца, полученного в ходе процесса осаждения гидроксида кобальта и марганца ниже по потоку, при котором осаждались любые остаточные примеси металлов, которые затем фильтровали и удаляли из процесса. Извлеченный фильтрат объединяли с выходящим потоком ЭР Zn и направляли в контур кристаллизации сульфата кобальта и марганца.

Кристаллизация сульфата кобальта и марганца

Объединенный подаваемый раствор подкисляли с использованием раствора разбавленной серной кислоты для достижения целевого значения pH <1.

Цель контура испарения/кристаллизации Co/Mn заключалась в очистке сульфата Co/Mn путем его кристаллизации из раствора с сохранением остаточных примесей (например, Ni, Na, Mg, Li и Ca) в маточном растворе.

Контур состоял из испарителя с принудительной циркуляцией (ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью воздуходува механической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для испарения в блоке, работающем при температуре 80°C. Вода мгновенно испарялась в испарителе, чтобы сконцентрировать раствор и достичь за один проход такой степени превращения объединенных кобальта и марганца, которая по меньшей мере приблизительно эквивалентна количеству кислоты, образующейся выше по потоку в способе.

Затем насыщенный маточный раствор подавали в контур испарительной кристаллизации, который работал под вакуумом для мгновенного охлаждения раствора до 30°C. По мере мгновенного охлаждения раствора испарялось больше воды, вынуждая кристаллизоваться из раствора сочетание солей сульфата кобальта и марганца. Кристаллы выгружали из кристаллизатора и подавали в центрифугу, где их обезвоживали и

промывали. Кек выгружали в бак, где его повторно растворяли с использованием горячего конденсата из испарителя/кристаллизатора до целевой концентрации 120 г/л (Co+Mn).

Примеси, которые накапливаются в маточном растворе кристаллизации Co/Mn, регулировали с помощью технологического выпускаемого потока, который отслеживали и очищали, чтобы обеспечить соответствие требованиям к продукту в виде кристаллизованных твердых веществ.

Кристаллизация сульфата никеля

Насыщенный никелем рафинат из процесса экстракции Co/Mn растворителем подкисляли серной кислотой до pH, составляющего 1, перед подачей в контур выпаривания /контур кристаллизации сульфата никеля.

Контур состоял из испарительного кристаллизатора с принудительной циркуляцией (ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью воздуходува механической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для испарения в блоке, работающем при температуре 80°C. Вода мгновенно испарялась в испарителе, чтобы обеспечить такую скорость выпуска из кристаллизатора, чтобы при подщелачивании выпускаемого потока образовывать количество NMC гидроксида, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, образующейся выше по потоку в способе.

Затем насыщенный раствор выщелачивания подавали в контур испарительной кристаллизации, который работал под вакуумом для мгновенного охлаждения раствора до 30°C. По мере мгновенного охлаждения раствора испарялось больше воды, что вынуждало к кристаллизации соли - сульфата никеля из раствора. Кристаллы выгружали из кристаллизатора и подавали в центрифугу, где их обезвоживали и промывали. Кек выгружали в бак, где его повторно растворяли с использованием горячего конденсата из испарителя/кристаллизатора до целевой концентрации никеля 120 г/л.

Примеси, которые накапливались в маточном растворе кристаллизации Ni (такие как магний, натрий и т.д.), регулировали с помощью технологического выпускаемого потока, который проверяли и удаляли, чтобы обеспечить соответствие требованиям к продукту в виде кристаллизованных твердых веществ.

Осаждение гидроксидов кобальта и марганца

Технологический выпускаемый поток из контура кристаллизации сульфатов кобальта и марганца подавали в контур осаждения кобальта и марганца, куда добавляли

гидроксид натрия для работы при рН, составляющем 8,5, что способствовало осаждению кобальта и марганца в виде гидроксидов. Контур состоял из реакторной линии, за которой следовал блок фильтрации. Фильтрат и промывную воду с фильтр-пресса направляли в установку для извлечения лития ниже по потоку.

Промытый кек с фильтр-пресса состоял из гидроксидов кобальта и марганца, которые использовали в качестве нейтрализующего агента для контуров удаления примесей и железа/алюминия выше по потоку для снижения добавления натрия в основной технологический контур и улучшения степени превращения за один проход в контуре кристаллизации кобальта и марганца.

Осаждение гидроксида никеля

Рафинат со стадии предварительной загрузки и выпускаемый поток сульфата никеля из кристаллизатора подавали в контур осаждения никеля, куда добавляли гидроксид натрия для работы при рН, составляющем 8, что способствовало осаждению гидроксида никеля. Контур состоял из реакторной линии, за которой следовал блок фильтрации. Фильтрат и промывную воду с фильтр-пресса направляли ниже по потоку в процесс извлечения лития.

Полученный кек из блока фильтрации, состоящий, в основном, из гидроксида никеля, использовали в качестве нейтрализующего агента в контуре удаления железа/алюминия, чтобы снизить добавление натрия в основной технологический контур и улучшить степень превращения за один проход в контуре кристаллизации сульфата никеля. Любой избыток NMC гидроксида возвращали в установку повторного выщелачивания NMC (см. Выщелачивание) и подвергали реакции с серной кислотой для повторного растворения металлов в виде сульфатов обратно в раствор.

Пример 3

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, ниже описан другой гидрометаллургический способ извлечения сульфата кобальта и марганца и сульфата никеля, полученных из исходного сырья, содержащего NMC, с использованием экстракции Co/Mn растворителем, кристаллизации Co/Mn и кристаллизации никеля. В частности, ниже описан способ, включающий стадию выщелачивания штейна, стадию удаления Co/Mn, кристаллизацию Co/Mn и селективную (или не селективную) кристаллизацию Ni относительно калия. Основные технологические стадии показаны на блок-схеме на фиг. 4.

Выщелачивание штейна

Атмосферное выщелачивание

Неочищенное исходное сырье - штейн, содержащий (по массе) медь - 29%, никель - 42%, железо - 0,8% и кобальт - 1,5%, подавали в контур измельчения со скоростью подачи примерно 14 метрических тонн в час. Полученную суспензию измельченного штейна подавали на реакторную линию, работающую при температуре 85°C в атмосферных условиях, где ее смешивали с отработанным электролитом из способа получения электролитического выделения меди ниже по потоку. В исходные реакторные емкости продували кислород, что способствовало выщелачиванию штейна. Никель в штейне, который в основном присутствует в виде хизлевудита (Ni_3S_2), реагировал с отработанным электролитом и кислородом с образованием сульфата никеля в растворе и некоторого количества твердых частиц миллерита (NiS). В последние емкости реакторной линии не вводили дополнительного кислорода, что облегчало реакции метатезиса между сульфатом меди, присутствующим в отработанном электролите, медью, выщелоченной из исходных реакторных емкостей, и оставшимся никелем, присутствующим в виде Ni_3S_2 , с преимущественной солибилизацией в виде сульфата никеля, с образованием в основном сульфида меди. Затем насыщенный никелем раствор отделяли от оставшегося штейна с помощью стадии фильтрации и направляли в контур удаления железа. Оставшийся штейн отправляли на окислительное выщелачивание под давлением.

Окислительное выщелачивание под давлением

Цель стадии окислительного выщелачивания под давлением заключалась в максимизации растворения обогащенного медью штейна из контура атмосферного выщелачивания. Штейн смешивали с отработанным электролитом электролитического выделения и концентрированной серной кислотой в автоклаве, работающем при 600 кПа и температуре $>130^\circ\text{C}$. Кислород и охлаждающую воду добавляли непосредственно в автоклав. Любой остаток, оставшийся после выщелачивания, теперь сконцентрированный в МПГ, отделяли посредством стадии фильтрации и продавали на предприятия, перерабатывающие МПГ. Насыщенный медью фильтрат очищали и охлаждали перед проведением электролитического выделения меди.

Извлечение меди

Электролитическое выделение меди

Насыщенный медью фильтрат из контура окислительного выщелачивания под

давлением подают в электролизный цех, где производят медный катодный материал. Отработанный электролит возвращают обратно в контуры атмосферного выщелачивания и выщелачивания под давлением.

Извлечение железа

Контур осаждения железа

Насыщенный никелем раствор после атмосферного выщелачивания подавали на реакторную линию, где гидроксид никеля и гидроксид Co/Mn , полученные ниже по потоку, использовали в качестве первичных нейтрализующих агентов для повышения pH примерно до 4-5,5, где гидроксид калия использовали для добавления. Реакторы продували воздухом, чтобы гарантировать окисление всего железа до трехвалентной формы. В этих условиях из раствора осаждается большая часть железа, а гидроксиды никеля, кобальта и марганца почти полностью превращаются обратно в сульфаты металлов. Полученную суспензию подавали в сгуститель, откуда суспензию нижнего потока перекачивали в группу фильтр-прессов, где в основном отделяли остаток гидроксида железа и перемещали на стадию процесса повторного выщелачивания. Заключительный фильтрат объединяли с верхним продуктом сгустителя и подавали в контур экстракции Co/Mn растворителем.

На стадии повторного выщелачивания остаток кека смешивали с раствором серной кислоты, который снижал pH примерно до 1,5 для растворения любых остаточных твердых частиц гидроксидов никеля и кобальта/марганца, присутствующих в кеке. В пределах той же реакторной линии систему подщелачивали с использованием гидроксида калия для увеличения pH до примерно 5, чтобы облегчить повторное осаждение железа. Полученную суспензию впоследствии подавали на фильтр-пресс, где кек удаляли в виде остатка из процесса, а фильтрат возвращали обратно в процесс в контур осаждения гидроксида никеля.

Экстракция кобальта/марганца растворителем

Экстракция кобальта/марганца растворителем

Цель экстракции Co/Mn растворителем заключалась в отделении Co/Mn от никельсодержащего раствора при дополнительном удалении остаточных примесей в насыщенном Co/Mn удаляющем растворе перед кристаллизацией.

Органический экстрагент, используемый в этом контуре ЭР, представлял собой промышленно выпускаемый Суапех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфеновая кислота), разбавленный алифатическим растворителем с высокой температурой воспламенения.

Рециркулируемый сульфат никеля из расположенного ниже по потоку контура

кристаллизации никеля использовали для предварительной загрузки отпаренного органического экстрагента до такой степени, при которой впоследствии добавляли гидроксид калия для регулирования pH, дополнительной загрузки и для нейтрализации свободной кислоты, образующейся при загрузке. Рафинат со стадии предварительной загрузки, содержащий незагруженный сульфат никеля, подавали на стадию осаждения никеля.

При экстракции кобальт и марганец, а также некоторые остаточные примеси экстрагировали органическим экстрагентом. Загруженный органический экстрагент затем подвергали мокрой очистке для удаления слабо связанных примесей перед удалением Co/Mn из органического экстрагента раствором серной кислоты. Затем часть удаляющего раствора Co/Mn использовали для мокрой очистки, а остаток направляли на обработку органики для снижения остаточного количества органических веществ до уровня менее 1 об. ppm перед направлением в контур очистки/контур удаления примесей. Насыщенный никелем поток рафината после экстракции также подавали на стадию обработки органики перед перемещением далее в контур кристаллизации никеля.

Насыщенный кобальтом удаляющий раствор, свободный от органических веществ, подавали в способ ионного обмена меди. Ионообменные колонки были заполнены Amberlite 718 или эквивалентной ионообменной смолой, которая высвобождала ионы водорода по мере захвата меди, следов никеля и других примесей из насыщенного Co/Mn раствора. Насыщенный Co/Mn раствор пропускали через ионообменные колонки, в которых поглощалась медь, обладающая высоким сродством к смоле. Насыщенный Co/Mn раствор рафината затем подавали на стадию заключительного осаждения, где гидроксид Co/Mn с расположенной ниже по потоку стадии осаждения использовали в качестве источника щелочи для повышения pH раствора и осаждения любого количества присутствующего остаточного железа. Остаток отфильтровывали и обработанный насыщенный Co/Mn раствор перекачивали в контур кристаллизации кобальта/Mn. Раствор серной кислоты использовали для элюирования поглощенной меди из насыщенной смолы, которую рециркулировали выше по потоку в контур выщелачивания ОД (окислительное выщелачивание под давлением).

Кристаллизация кобальта/марганца

Обработанный раствор, насыщенный Co/Mn, из расположенного выше по потоку контура удаления примесей подкисляли с использованием разбавленного раствора серной кислоты до целевого pH <1.

Контур состоял из испарительного кристаллизатора с принудительной циркуляцией (ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью воздуходува механической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для испарения в блоке, работающем при температуре 80°C. Вода в испарителе мгновенно испарялась для концентрирования раствора и достижения степени превращения кобальта и марганца за один проход, которая по меньшей мере примерно эквивалентна количеству кислоты, образующейся выше по потоку в способе.

Затем насыщенный раствор подавали в контур испарительной кристаллизации, который работал под вакуумом для мгновенного охлаждения раствора до 30°C. По мере мгновенного охлаждения раствора испарялось больше воды, что вынуждало гидратные сульфатные соли кобальта и марганца кристаллизоваться из раствора. Кристаллы выгружали из кристаллизатора и подавали на центрифугу, где их обезвоживали и промывали. Кек выгружали в бак, где его повторно растворяли горячим конденсатом из испарителя/кристаллизатора до целевой концентрации 120 г/л (Co+Mn).

Примеси, которые накапливались в маточном растворе кристаллизации Co/Mn, регулировали с помощью технологического выпускаемого потока, который контролировали и очищали, чтобы обеспечить соответствие требованиям к продукту в виде кристаллизованных твердых веществ.

Извлечение кобальта и марганца

Технологический выпускаемый поток из контура кристаллизации сульфата Co/Mn подавали на реакторную линию, куда добавляли гидроксид калия, и работали при pH, составляющем 8,5, что способствовало осаждению, главным образом, кобальта и марганца в виде гидроксидов. Полученную суспензию подавали в блок фильтрации, где твердые вещества использовали в качестве осаждающего агента в контурах удаления примесей и удаления железа выше по потоку. Фильтрат и промывную жидкость из блока твердофазного разделения перекачивали в контур производства сульфата калия.

Кристаллизация сульфата никеля

Насыщенный никелем рафинат из процесса экстракции растворителем Co/Mn подкисляли серной кислотой до pH, составляющего 1, перед подачей в контур кристаллизации сульфата никеля.

Контур состоял из испарительного кристаллизатора с принудительной циркуляцией (ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью

воздуху мехаической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для испарения в блоке, работающем при температуре 80°C. Вода в испарителе мгновенно испарялась, чтобы обеспечить такую скорость выпуска из кристаллизатора, чтобы при подщелачивании выпускаемого потока образовывалось количество NMC гидроксида, по меньшей мере приблизительно эквивалентное общему количеству кислоты, добавляемой и образующейся выше по потоку в способе.

Затем насыщенный раствор подавали в контур испарительной кристаллизации, который работал под вакуумом для мгновенного охлаждения раствора до 30°C. По мере мгновенного охлаждения раствора испарялось больше воды, что вынуждало гидратную соль сульфата никеля кристаллизоваться из раствора. Кристаллы выгружали из кристаллизатора и подавали в центрифугу, где их обезвоживали и промывали. Кек выгружали в бак, где его повторно растворяли горячим конденсатом из испарителя/кристаллизатора до целевой концентрации никеля 120 г/л.

Примеси, которые накапливались в маточном растворе кристаллизации сульфата никеля, регулировали с помощью технологического выпускаемого потока, который контролировали и очищали, чтобы гарантировать соответствие требованиям к продукту в виде кристаллизованных твердых веществ.

Осаждение гидроксида никеля

Технологический выпускаемый поток из контуров кристаллизации сульфата никеля использовали для обеспечения никеля в качестве агента предварительной загрузки в контур экстракции Co/Mn растворителем. Никель загружали в подвергнутый отпарке органический экстрагент до определенной степени и добавляли гидроксид калия (как описано выше).

Рафинат со стадии предварительной загрузки подавали в контур осаждения никеля, куда добавляли гидроксид калия для работы при pH, составляющем 8, что способствовало осаждению никеля в виде гидроксида. Контур состоял из реакторной линии, за которой следовал блок фильтрации. Фильтрат и промывную воду из фильтра направляли ниже по потоку в процесс производства сульфата калия.

Полученный кек из блока фильтрации состоял в основном из гидроксида никеля, и его использовали в качестве нейтрализующего агента в контуре удаления железа, чтобы уменьшить добавление калия в основной технологический контур и улучшить степень превращения за один проход в контуре кристаллизации сульфата никеля.

Пример 4

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, ниже описан другой гидрометаллургический способ извлечения раствора сульфата никеля, кобальта и марганца, полученного из исходного сырья, содержащего NMC, с использованием кристаллизации Ni/Co/Mn. В частности, ниже описан способ, включающий стадию выщелачивания штейна с селективной (или не селективной) кристаллизацией NMC относительно калия. Основные стадии способа показаны на блок-схеме на фиг. 5.

Выщелачивание штейна

Исходное сырье - неочищенный штейн, содержащий (по массе) медь - 32,2%, никель - 40,7%, железо - 5%, кобальт - 3,6% и серу - 18,3%, подавали в контур измельчения со скоростью подачи примерно 19,5 метрических тонн в час. Полученную суспензию измельченного штейна подавали на реакторную линию, работающую при температуре 85°C в атмосферных условиях, где ее смешивали с отработанным электролитом из процесса электролитического выделения меди ниже по потоку. В исходные реакторные емкости продували кислородом, что способствует выщелачиванию штейна. Никель в штейне, который в основном присутствует в виде хизлевудита (Ni_3S_2), реагировал с отработанным электролитом и кислородом с образованием сульфата никеля в растворе и некоторого количества твердого вещества миллерита (NiS). В последние емкости на линии реакторов не вводили дополнительный кислород, что способствовало реакциям метатезиса между сульфатом меди, присутствующим в отработанном электролите, медью, выщелоченной из исходных реакторных емкостей, и оставшимся никелем, присутствующим в виде Ni_3S_2 , с преимущественным растворением в виде сульфата никеля при образовании в основном сульфида меди. Затем насыщенный никелем раствор отделяли от оставшегося штейна с помощью стадии фильтрации и направляли в контур удаления железа. Оставшийся штейн отправляли на окислительное выщелачивание под давлением.

Окислительное выщелачивание под давлением

Штейн смешивали с отработанным электролитом из электролитического выделения и концентрированной серной кислотой в автоклаве, работающем при 600 кПа и 150°C. Кислород и охлаждающую воду добавляли непосредственно в автоклав. После выщелачивания любой оставшийся остаток отделяли с помощью стадии фильтрации и направляли на предприятие по переработке МПГ. Насыщенный медью фильтрат очищали и охлаждали перед тем, как приступить к электролитическому выделению меди.

Контур удаления меди

Электролитическое выделение

Насыщенный медью фильтрат из контура окислительного выщелачивания под давлением подавали в электролизный цех, где получали медный катодный материал. Отработанный электролит рециркулировали обратно в контуры атмосферного выщелачивания и выщелачивания под давлением.

Удаление железа

Контур осаждения железа

Насыщенный никелем раствор после атмосферного выщелачивания подавали на реакторную линию, где гидроксид Ni/Mn/Co, полученный ниже по потоку, использовали в качестве первичных нейтрализующих агентов для повышения pH примерно до 4-5,5, и гидроксид калия использовали в качестве добавки. Реакторы продували воздухом, чтобы обеспечить окисление всего железа до трехвалентной формы. В этих условиях из раствора осаждалась большая часть железа, а гидроксиды никеля, марганца и кобальта почти полностью превращались обратно в сульфаты металлов.

Полученную суспензию подавали в сгуститель, откуда суспензию нижнего потока перекачивали в группу фильтр-прессов, где в основном отделяли остаток гидроксида железа и передавали на стадию процесса повторного выщелачивания. Заключительный фильтрат объединяли с верхним продуктом сгустителя и подавали в контур ионного обмена примесей.

На стадии повторного выщелачивания осадок смешивали с раствором серной кислоты, который снижал pH примерно до 1,5 для растворения любых остаточных твердых частиц гидроксидов никеля и Co/Mn, присутствующих в кеке. В пределах той же реакторной линии систему подщелачивали с использованием гидроксида калия для увеличения pH примерно до 5,5 для облегчения повторного осаждения железа. Полученную суспензию впоследствии подавали на фильтр-пресс, где кек удаляли как остаток из процесса, а фильтрат возвращали обратно в процесс в контур осаждения гидроксида никеля.

Контур удаления примесей

Контур ионного обмена примесей

Цель контура ионного обмена примесей заключалась в удалении остаточных примесей меди, цинка, железа и других металлов из раствора, насыщенного NMC, перед кристаллизацией NMC.

Ионообменные колонки были заполнены Lewatit VP OC 1026 или эквивалентной ионообменной смолой, которая выделяла ионы водорода по мере поглощения меди и других примесей из раствора, обогащенного NMC. Раствор рафината, обогащенный NMC, затем подавали в контур кристаллизации NMC. Раствор серной кислоты использовали для элюирования поглощенной меди из насыщенной смолы, которую рециркулировали выше по потоку в контур выщелачивания ОД.

Кристаллизация NMC

Насыщенный NMC выходящий поток из контура ионного обмена примесей подкисляли серной кислотой до pH, составляющего 1, перед подачей в контур кристаллизации NMC.

Контур состоял из испарительного кристаллизатора с принудительной циркуляцией (ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью воздуходува механической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для испарения в установке, работающей при температуре 80°C. Вода в испарителе мгновенно испарялась для концентрирования раствора и достижения степени превращения никеля, марганца и кобальта за один проход, которая по меньшей мере приблизительно эквивалентна количеству кислоты, образующейся выше по потоку в способе.

Затем насыщенный раствор подавали в контур испарительной кристаллизации, который работал под вакуумом для мгновенного охлаждения раствора до 30°C. По мере мгновенного охлаждения раствора испарялось больше воды, вынуждая смешанную гидратную соль сульфата никеля, марганца и кобальта кристаллизоваться из раствора. Кристаллы выгружали из кристаллизатора и подавали в центрифугу, где их обезвоживали и промывали. Кек выгружали в бак, где его повторно растворяли горячим конденсатом из испарителя/кристаллизатора до целевой концентрации 120 г/л (Ni+Mn+Co).

Примеси, которые накапливались в маточном растворе кристаллизации NMC, регулировали с помощью технологического выпускаемого потока, который регулировали и очищали, чтобы гарантировать соответствие требованиям к кристаллизованным твердым продуктам.

Осаждение никеля, марганца, кобальта (NMC)

Технологический выпускаемый поток из контура кристаллизации сульфатов NMC подавали в контур осаждения гидроксидов NMC, куда добавляли гидроксид калия для работы при pH, составляющем 8,5, что способствовало осаждению гидроксидов NMC.

Контур состоял из реакторной линии, за которой следовал блок фильтрации. Фильтрат и промывную воду из фильтра направляли ниже по потоку в процесс производства сульфата калия.

Полученный кек из блока фильтрации состоял в основном из гидроксидов NMC, которые использовали в качестве нейтрализующего агента для контура удаления железа, чтобы уменьшить добавление калия в основной технологический контур и улучшить степень превращения в контуре кристаллизации NMC за один проход.

Пример 5

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, ниже описан другой гидрометаллургический способ извлечения раствора сульфата кобальта, полученного из кобальтсодержащего исходного сырья, с использованием кристаллизации кобальта. В частности, ниже описан способ, включающий стадию окисления под давлением с кристаллизацией Co. Основные стадии способа показаны на блок-схеме на фиг. 7.

Описание способа

Целью этого раздела является описание способа получения сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) из концентрата кобальта.

Окислительное выщелачивание под давлением

Концентрат сульфида кобальта с приблизительным составом (по массе) кобальт - 2,5%, железо - 28%, мышьяк - 30%, магний - 1,8%, медь - 0,6% и сера - 18% и массовым расходом подачи примерно 9,5 т/ч повторно суспендировали и перекачивали в контур окисления под давлением в виде суспензии. В автоклавном блоке использовали пар высокого давления для предварительного нагрева и кислород для окисления концентрата сульфида кобальта до сульфата кобальта при температуре 200°C. Большая часть железа окислялась до трехвалентного железа и выпадала в осадок. Суспензию подвергали мгновенному охлаждению до атмосферных условий, после чего пар мгновенного испарения направляли на рекуперацию тепла и в скруббер Вентури. Охлажденную суспензию перекачивали далее на осаждение I железа.

Осаждение I железа

На этой стадии избыточную кислоту в выпускаемом потоке выщелачивания под давлением подавали на реакторную линию, где гидроксид кобальта, полученный ниже по

потоку, использовали в качестве нейтрализующего агента для достижения целевого pH, составляющего 2,5. Полученную суспензию сгущали, нижний поток фильтровали, а отделенный остаток удаляли из процесса. Верхний продукт сгустителя и фильтрат объединяли и подавали на цементацию меди.

Цементация меди

Продукт выщелачивания подавали на цементацию меди, где добавляли порошок железа для цементации меди. Дозировали серную кислоту, чтобы регулировать pH до приблизительно 3. Порошок железа реагировал с сульфатом меди в растворе с образованием сульфата железа (II) и осаждением меди. Затем суспензию фильтровали для удаления цементированной меди, а фильтрат направляли на осаждение 2 железа.

Осаждение 2 железа

На этой стадии фильтрат из процесса цементации меди подавали на реакторную линию, где осуществляли продувку воздухом для окисления железа и добавляли полученный ниже по потоку гидроксид кобальта для облегчения осаждения мышьяка в виде стабильного скородита, который удаляли путем сгущения и фильтрации. Верхний поток и фильтрат передавали в другую последовательность реакторов, где снова гидроксид кобальта, полученный ниже по потоку, использовали в качестве первичного нейтрализующего агента, и его дополняли гидроксидом натрия для повышения pH примерно до 5 (от 4,5 до 5,5). Далее осуществляли продувку воздухом, чтобы обеспечить окисление всего железа до трехвалентной формы. При этих условиях большая часть железа и алюминия осаждалась из маточного раствора, а гидроксид кобальта почти полностью превращался обратно в сульфат кобальта.

Полученную суспензию подавали в сгуститель, где нижний поток перекачивали обратно выше по потоку в контур осаждения 1 железа.

Верхний продукт сгустителя подавали на заключительный фильтр для удаления любых остаточных мелких твердых частиц перед отправкой в контур ионного обмена (ИО) меди.

Ионный обмен меди

Остаточную медь, оставшуюся в верхнем продукте сгустителя из осаждения 2 железа, подавали в колонки ионного обмена меди, заполненные Lewatit VP OC 1026 или эквивалентной ионообменной смолой, имеющей высокое сродство к меди. Медь и другие

металлы в следовых количествах поглощались смолой в этих условиях, в то время как насыщенный кобальтом раствор проходил через контур далее в контур осаждения сульфида цинка. Раствор серной кислоты использовали для элюирования поглощенной меди из насыщенной смолы, которую рециркулировали выше по потоку на осаждение 1 железа для извлечения меди.

Осаждение сульфида цинка

Насыщенный кобальтом выходящий поток из ионного обмена меди подавали на реакторную линию, куда добавляли гидросульфид натрия (NaHS) для осаждения цинка из раствора в виде сульфида цинка, который фильтровали, промывали и упаковывали в мешки. Затем фильтрат подавали в контур кристаллизации кобальта.

Кристаллизация кобальта

Насыщенный кобальтом раствор после осаждения сульфида цинка сначала поступал в испаритель для его концентрирования, затем в кристаллизатор для кристаллизации полученного гидратного сульфата кобальта в суспензии кристаллизатора и отделения маточного раствора. Суспензию подвергали обработке в циклоне и центрифуге для удаления как можно большего количества оставшегося раствора, затем полученный кек сушили и упаковывали для отправки.

Примеси, которые накапливались в маточном растворе кристаллизации кобальта, регулировали с помощью технологического выпускаемого потока, который проверяли и очищали, чтобы гарантировать соответствие требованиям к продукту в виде кристаллизованных твердых веществ.

Осаждение гидроксида кобальта

Выпускаемый поток из контура кристаллизации содержал сульфат кобальта в концентрации насыщения. Его подавали на стадию осаждения гидроксида кобальта, где добавляли NaOH для повышения pH до 8 и осаждения сульфата кобальта, содержащегося в растворе, в виде гидроксида кобальта. Также образовывался растворимый сульфат натрия.

Полученный кек из блока фильтрации, который состоял в основном из гидроксида кобальта, использовали в качестве нейтрализующего агента для контуров осаждения (1 и 2) железа выше по потоку, чтобы уменьшить добавление натрия в основной технологический контур и улучшить степень превращения в контуре кристаллизации кобальта за один проход.

Фильтрат гидроксида кобальта подавали на стадию удаления магния, где добавляли гидроксид натрия для осаждения магния в виде гидроксида, который затем отфильтровывали и промывали для отделения в виде твердого остатка. Фильтрат направляли на установку по извлечению сульфата натрия.

Пример 6

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, ниже описано конкретное исследование, которое было выполнено для иллюстрации экономических улучшений, обеспечиваемых способом, описанным в настоящей заявке, по сравнению с типичной технологической схемой химической переработки батарей. В конкретном исследовании рассматривали разработку завода по переработке сульфата никеля и кобальта с проектной мощностью 40000 тонн никеля в год. Капитальные и эксплуатационные затраты были рассчитаны на основе моделирования процессов и инженерного проектирования на уровне класса 4 Ассоциации развития стоимостного проектирования (AACE). В смете капитальных затрат учитывались затраты на поставку и установку оборудования, затраты на дисциплину, вспомогательную инфраструктуру и дороги, косвенные затраты, связанные со строительством, расходы владельца и непредвиденные расходы. Не учитывались затраты, связанные со строительством железнодорожных путей, долгосрочным складированием продукции или развитием порта. Затем был проведен финансовый анализ для оценки экономической ценности описанного здесь способа.

В конкретном исследовании были рассмотрены два варианта типичного завода по химической переработке батарей: типичный – случай 1: в качестве нейтрализующего агента использовали гидроксид натрия, получая сульфат натрия в качестве побочного продукта. Типичный – случай 2: в качестве нейтрализующего агента использовали аммиак, получая сульфат аммония в качестве побочного продукта.

В конкретном исследовании были рассмотрены три варианта способа, описанного в настоящей заявке. Случай А: Основной процесс, в котором исключена ЭР Ni, в частности, с использованием исходного сырья типа штейн/ССО/СГО, содержащего Ni и Co, с кристаллизацией Ni и ЭР Co (вариант способа, описанный в примере 3). Случай В: То же, что и случай А, но также с исключением ЭР Co; в частности, при использовании сырья типа штейн/ССО/СГО, содержащего Ni и Co, с кристаллизацией Ni и Co с помощью NaOH (вариант способа, описанный в примере 4). Случай С: То же, что и случай А, но в качестве нейтрализующего агента использовали гидроксид калия, и поэтому в качестве побочного продукта был получен сульфат калия; в частности, с использованием исходного сырья типа

штейн/ССО/СГО, содержащего Ni и Co, с кристаллизацией Ni и кристаллизацией Co с помощью КОН (вариант способа, описанный в примере 3).

В Таблице 4.0 перечислены допущения, которые легли в основу конкретного исследования. Следует отметить, что цена на сульфат натрия была принята равной нулю из-за проблем, связанных с его продажей. В таблице 5.0 представлены результаты сравнения. Для типичных технологических схем эксплуатационные расходы составляли примерно на 30% ниже при использовании аммиака вместо гидроксида натрия, исходя из предположений о стоимости реагентов. В сочетании с дополнительными доходами, предполагаемыми для сульфата аммония, это более чем компенсировало дополнительный капитал, необходимый для хранения жидкого аммиака на объекте, и приводило к дополнительным ~300 млн чистой приведенной стоимости (ЧПС) и ~3% внутренней нормы прибыли (ВНП).

Таблица 4. Основные допущения для сравнения способа, описанного в настоящей заявке, с типичной схемой химической очистки батарей

Параметр	Значение
Основа проектирования перерабатывающего предприятия	
Срок эксплуатации перерабатывающего предприятия (годы)	30
Коэффициент эксплуатации перерабатывающего предприятия (%)	91,3
Наращивание мощности перерабатывающего предприятия (%)	1 год = 50%, 2 год = 80%, 3+ год = 100%
Проектная мощность перерабатывающего предприятия (тонны Ni /год)	40000
Сырьевой материал перерабатывающего предприятия	никелевый штейн
Фактор платежеспособности для содержащихся металлов (%)	85
Уровень никеля (%)	42
Уровень меди (%)	32
Уровень кобальта (%)	3
Содержание ПМГ	не учитывалось
Основные цены за единицу (долларов/т)	
Медный катод (суб-LME сорт A)	6670
Сульфат никеля батарейного качества (долларов на тонну Ni)	21250
Сульфат кобальта батарейного качества (долларов на тонну Co)	51000
Серная кислота (98%)	65
Гидроксид натрия (50%)	400
Аммиак	530

Сульфат натрия	0
Сульфат аммония	90
Сульфат калия	650
Экономический анализ параметров	
Фактор затрат владельца	8% от прямых затрат проекта
Непредвиденные расходы на общие капитальные затраты	35%
Учетная ставка (%)	12

Таблица 5.0. Инженерно-экономическое сравнение типичных и описанных в настоящей заявке способов

Параметр	Типичный случай 1	Типичный случай 2	Случай А	Случай В	Случай С
Капитальные затраты (млн долларов США)	990	1020	775	640	775
Эксплуатационные затраты (млн долларов США /год)	134	91	67	57	85
Побочный продукт-нейтральная соль	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Производство нейтральной соли (тонн/год)	132000	123000	22000	18000	29000
Доход от побочных продуктов (млн долларов США)	нет	11	нет	нет	19
Простой срок окупаемости (годы)	5,2	4,2	3,0	1,7	3,0
ЧПС ₁₂ до налогообложения (млн долларов США)	250	560	840	1010	840
ВНП до налогообложения (%)	15,5	19,2	25,5	30,8	25,5

По сравнению со случаем 2, следующая лучшая альтернатива, представляющая описанный в данной заявке способ (Случай А), позволила снизить капитальные затраты, связанные с перерабатывающим предприятием, на 215 млн долларов США, а также снизить эксплуатационные затраты на 67 млн долларов США в год. Как отмечено выше, эта экономия была в значительной степени обусловлена отказом от контура ЭР никеля и связанных с ним затрат. Таким образом, срок окупаемости завода сократился с 5,2 до 3,0 лет, а внутренняя норма прибыли до налогообложения увеличилась примерно на 10%.

Когда также был исключен контур ЭР кобальта (согласно случаю В) для производства объединенного продукта сульфата никеля и кобальта, экономическое

обоснование было дополнительно улучшено с дополнительной экономией капитальных затрат на 135 млн долларов США и эксплуатационных затрат на 10 млн долларов США в год, что привело к сроку окупаемости 1,7 года и дополнительному повышению внутренней нормы прибыли до налогообложения примерно на 5%.

Применение гидроксида калия (случай С), несмотря на высокую стоимость реагента, было признано конкурентоспособным решением, позволяющим избежать образования сульфата натрия. Хотя это существенно не изменило экономическое обоснование, оно устранило проблемы, связанные с утилизацией сульфата натрия, и способствовало созданию экономики замкнутого цикла посредством производства сульфата калия, являющегося дорогостоящим удобрением.

Снижение затрат на ЛИБ ускорит внедрение электромобилей, необходимых для ограничения изменения климата. Было обнаружено, что описанный здесь способ снижает затраты, связанные с никелевыми и кобальтовыми химическими реагентами для батарей, которые являются двумя основными источниками затрат на ЛИБ.

Способ достиг сокращения издержек за счет исключения контура (контуров) ЭР, включенного в текущие схемы получения химических реагентов для батарей, и замены его контуром кристаллизации, что снижает сложность процесса и потребление реагентов. В качестве дополнительного преимущества было также обнаружено, что способ снижает производство экологически проблемного побочного продукта сульфата натрия более чем на 80%. Анализ описанного здесь способа был подтвержден интегрированным моделированием процесса и лабораторными испытаниями.

Пример 7

В одном воплощении способа, описанного в настоящей заявке, далее описан другой гидрометаллургический способ извлечения раствора сульфатов никеля и кобальта, полученного из никель- и кобальтсодержащего исходного сырья с использованием кристаллизации Ni/Co. В частности, ниже описан способ, включающий стадию выщелачивания смешанных осадков сульфидов с кристаллизацией Ni/Co. Основные стадии показаны на блок-схеме на фиг. 6.

Окислительное выщелачивание под давлением

Исходное сырье из осадка сульфидов никеля и кобальта (MSP) повторно суспендировали и подавали в контур измельчения перед перекачкой в окислительное выщелачивание под давлением. Контур состоял из автоклава, который работал при

высоком давлении и температуре (165°C) с добавлением кислорода высокой чистоты, который солюбилизировал сульфиды никеля и кобальта вместе с некоторыми примесями. Кислый выходящий раствор мгновенно охлаждали до атмосферных условий перед подачей в контур удаления/осаждения железа.

Удаление железа

Контур осаждения железа

Суспензию, подвергнутую мгновенному охлаждению, из контура окислительного выщелачивания под давлением подавали на реакторную линию, где гидроксиды никеля и кобальта, полученные ниже по потоку, использовали в качестве первичного нейтрализующего агента для реакции с присутствующими свободной кислотой, железом и сульфатом алюминия. Реакторы продували воздухом, чтобы обеспечить окисление всего железа до трехвалентной формы. В этих условиях большая часть железа и алюминия осаждалась из маточного раствора, а гидроксиды никеля и кобальта почти полностью превращались обратно в сульфаты металлов.

Полученную суспензию подавали в сгуститель, где суспензию нижнего потока перекачивали в группу фильтр-прессов, где в основном отделяли остаток гидроксида железа и алюминия и перемещали на стадию процесса повторного выщелачивания. Заключительный фильтрат объединяли с верхним продуктом сгустителя и предварительно кондиционировали с некоторым количеством разбавленной серной кислоты до целевого pH, составляющего 4, перед подачей в контур кристаллизации никеля и кобальта.

На стадии повторного выщелачивания остаток кека смешивали с раствором серной кислоты, который снижал pH до примерно 1,5 для растворения любых остаточных твердых частиц гидроксида никеля и кобальта, присутствующих в кеке. В пределах той же линии реакторов систему подщелачивали с использованием гидроксида калия для увеличения pH до примерно 5,5, чтобы облегчить повторное осаждение железа и алюминия. Полученную суспензию впоследствии подавали на фильтр-пресс, где кек удаляли в качестве остатка, а фильтрат возвращали обратно в процесс в контур осаждения никеля и кобальта.

Контур кристаллизации никеля и кобальта

Цель контура кристаллизации никеля и кобальта заключалась в очистке сульфатов, насыщенных никелем и кобальтом, путем их кристаллизации из раствора с сохранением остаточных примесей в маточном растворе.

Контур состоял из испарительного кристаллизатора с принудительной циркуляцией

(ПЦ), в котором образующийся пар мгновенного испарения сжимали с помощью воздуходува механической рекомпрессии пара (МРП). Сжатый пар обеспечивал тепло для испарения в блоке, работающем при температуре 80°C. Вода в испарителе мгновенно испарялась, чтобы сконцентрировать раствор и достичь степени превращения объединенных никеля и кобальта за один проход, которая по меньшей мере приблизительно эквивалентна количеству кислоты, образующейся выше по потоку в способе.

Суспензию из кристаллизатора выгружали на стадию первичного центрифугирования, где полученный кек промывали. Часть центрифугата рециркулировали обратно в испарительный кристаллизатор и колено отмучивания для разбавления концентрации твердых веществ в выходящей суспензии. Оставшийся центрифугат подавали в последовательность вакуумных кристаллизаторов мгновенного испарения, которые постепенно снижали температуру до 30°C. По мере охлаждения раствора путем мгновенного испарения испарялось больше воды, что способствовало кристаллизации дополнительного количества никеля и кобальта в виде гидратных сульфатов, в то время как первичные примеси оставались преимущественно в маточном растворе.

Полученную суспензию подавали на стадию вторичного центрифугирования, где полученный кек промывали перед объединением с твердым кеком первичного продукта. Полученный кек повторно растворяли в деминерализованной воде и перекачивали на установку для производства катодов. Затем раствор после вторичного центрифугирования подавали на стадию заключительной фильтрации для удаления любых мелких частиц перед подачей в контур удаления меди ниже по потоку.

Контур удаления меди

Выпускаемый поток из контура кристаллизации никеля и кобальта подавали в процесс цементации, куда добавляли порошок никеля и серную кислоту, что облегчало осаждение металлической меди при повторном растворении большей части порошка никеля с получением сульфата никеля. Полученную смесь подавали на фильтр-пресс, где медный кек промывали и выгружали на склад продукции. Фильтрат, содержащий насыщенный NMC раствор, подавали на стадию заключительной фильтрации перед подачей в контур экстракции цинка/примесей растворителем.

Экстракция растворителем (ЭР) цинка/примесей

Целью ЭР цинка являлось селективное удаление цинка из насыщенного никелем и кобальтом выпускаемого раствора.

Органическим экстрагентом, используемым в этой схеме ЭР, был доступный в промышленности Суапех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфеновая кислота), разбавленный алифатическим растворителем с высокой температурой воспламенения. Заключительный раствор фильтрата из контура удаления меди предварительно кондиционировали серной кислотой для снижения pH до 3 перед экстракцией.

При экстракции цинк, а также некоторые остаточные примеси экстрагировали органическим экстрагентом. Загруженный органический экстрагент затем подвергали мокрой очистке для удаления в основном кобальта, слабо связанного со средой. Цинк удаляли из органики раствором серной кислоты. Затем часть насыщенного цинком удаляющего раствора использовали для мокрой очистки, а остаток направляли на очистку органики для снижения содержания остаточных органических веществ до уровня менее 1 об. ppm, а затем направляли на осаждение цинка/примесей, где добавляли гидроксид калия для осаждения промежуточного продукта - гидроксида цинка. Насыщенный никелем и кобальтом поток рафината после экстракции также подавали на стадию обработки органики перед переходом далее к процессу осаждения никеля и кобальта.

Контур осаждения никеля и кобальта

Насыщенный никелем и кобальтом рафинат из ЭР цинка/примесей подавали в контур осаждения никеля и кобальта, куда добавляли гидроксид калия для работы при pH приблизительно 8, что облегчало осаждение никеля и кобальта в виде гидроксидов. Контур состоял из реакторной линии, за которой следовал блок фильтрации. Фильтрат и промывную воду с фильтр-пресса перемещали ниже по потоку в процесс производства сульфата калия. Полученный промытый кек с фильтр-пресса состоял из гидроксидов никеля и кобальта, которые использовали в качестве нейтрализующего агента для контура удаления/осаждения железа выше по потоку, чтобы уменьшить добавление калия в основной технологический контур и улучшить степень превращения в контуре кристаллизации никеля и кобальта за один проход.

Описанные в настоящей заявке воплощения приведены только в качестве примеров. Специалисты в данной области техники могут внести изменения, модификации и вариации в конкретные воплощения. Объем формулы изобретения не должен ограничиваться конкретными воплощениями, изложенными в настоящей заявке, но должен толковаться в соответствии с описанием в целом.

Используемое в описании и формуле изобретения указание элементов в единственном числе включает отсылку на эти элементы во множественном числе, если из

контекста явно не следует иное. Термин «содержащий», используемый в настоящей заявке, следует понимать как означающий, что приведенный далее список не является исчерпывающим и может включать или не включать любые другие дополнительные подходящие элементы, например, один или более дополнительных признаков, компонентов и/или ингредиентов в зависимости от обстоятельств.

Используемый в данной заявке термин «NMC» обозначает никель, марганец и/или кобальт. Например, сульфаты NMC обозначает сульфат никеля, сульфат марганца и/или сульфат кобальта. Используемый в данной заявке термин «сульфаты металлов» обозначает любой один сульфат из сульфата никеля, сульфата кобальта и/или сульфата марганца или их сочетание. Кроме того, термин «гидроксиды металлов» обозначает любой один гидроксид из гидроксида никеля, гидроксида кобальта и/или гидроксида марганца или их сочетание.

Используемые в данной заявке термины «кристаллизация», «образование кристаллов» или «кристаллизованный» относятся к процессу формирования кристаллической решетки, которая селективно и медленно образуется из сульфатов металлов в НРВ, в результате чего образуется чистое кристаллическое соединение (по меньшей мере, как определяется рентгеновской дифракцией). Напротив, в данном контексте «осаждение» относится к процессу, характеризующемуся добавлением подщелачивающего реагента и образованием некристаллического или аморфного твердого вещества из раствора. Используемый в данной заявке термин «совместно кристаллизовать» или «совместная кристаллизация» относится к кристаллизации двух или более компонентов (например, сульфатов металлов, примесей и т.д.) из раствора совместно (например, в одно и то же время). Используемый в данной заявке термин «селективная кристаллизация» или «селективная совместная кристаллизация» сульфатов металлов означает «селективную» кристаллизацию сульфата металла отдельно от большинства, если не от всех примесей или других компонентов; другими словами, «селективный» относится к образованию чистого кристаллизованного сульфата металла.

Используемый в данной заявке термин «селективно осажденные» основные соли металлов, например, гидроксиды металлов, означает осаждение основной соли металла отдельно от большинства, если не от всех примесей или других компонентов; другими словами, «селективный» относится к образованию чистой основной соли металла.

Используемый в данной заявке термин «количество кислоты, подлежащее нейтрализации выше по потоку от кристаллизации сульфата металла» относится к: (i) нейтрализации кислоты, которая добавлена в процесс выше по потоку от кристаллизации

сульфата металла (например, на стадии выщелачивания и /или стадии(ях) очистки); (ii) нейтрализации кислоты, образующейся на стадии очистки для удаления примеси и/или компонента, или (iii) сочетанию того и другого. Количество кислоты, которая была добавлена или образовалась, зависит от условий стадии выщелачивания и/или стадии(й) очистки и может быть определено с учетом используемого исходного сырья и известных примесей и компонентов в нем, стадий очистки, используемых для обработки насыщенного раствора выщелачивания, образовавшегося на стадии выщелачивания, и его химических реакций/процессов и стехиометрии для каждой из стадий выщелачивания и очистки.

Используемый в данной заявке термин «свободная вода» относится к воде, которая составляет жидкую фазу водного раствора, которая не является частью сферы гидратации и/или не включена в структуру решетки. «Количество свободной воды» относится к объему (например, мл, л) свободной воды, присутствующей в водном растворе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сульфата металла, включающий:

кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит некристаллизованный сульфат металла;

выделение кристаллизованного сульфата металла из маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

2. Способ по п.1, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла.

3. Способ по п.2, в котором превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

4. Способ по п.3, в котором подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает:

выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для получения количества основной соли металла, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, подлежащей нейтрализации выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

5. Способ по п.3, в котором использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента на одной или более из стадии выщелачивания и стадии очистки.

6. Способ по п.1, в котором подщелачивание части маточного раствора включает использование второго нейтрализующего агента для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла.

7. Способ по п.6, в котором второй нейтрализующий агент представляет собой гидроксид натрия, и гидроксид натрия превращают в сульфат натрия при превращении некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла.

8. Способ по п.1, дополнительно включающий кристаллизацию некристаллизованного сульфата металла.

9. Способ по п.1, в котором кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

10. Способ по п.1, в котором кристаллизация сульфата металла дополнительно включает регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе посредством одного или более из регулирования скорости испарения воды из кристаллизатора и регулирования добавления воды в кристаллизатор для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

11. Способ по п.9, в котором примесь включает литий, натрий, калий или магний.

12. Способ по п.1, дополнительно включающий выделение основной соли металла из маточного раствора.

13. Способ по п.12, в котором выделение основной соли металла включает использование одноступенчатого или двухступенчатого контура осаждения и селективное осаждение основной соли металла.

14. Способ по п.1, в котором сульфат металла представляет собой любой один из сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца или их сочетание.

15. Способ по п.1, в котором основная соль металла включает гидроксид металла.

16. Способ по п.15, в котором гидроксид металла включает любой один из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца или их сочетание.

17. Способ по п.14, в котором кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого одного или более из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора.

18. Способ по п.1, дополнительно включающий выщелачивание исходного сырья с образованием водного раствора, содержащего сульфат металла, где:

исходное сырье включает материал, полученный из переработанных литий-ионных батарей, или лом производства литий-ионных батарей;

кристаллизованный сульфат металла включает сульфат никеля, сульфат кобальта и сульфат марганца;

основная соль металла включает гидроксид никеля, гидроксид кобальта и гидроксид марганца, и

кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации литиевой примеси при кристаллизации сульфата металла.

19. Способ по п.18, в котором кристаллизацию сульфата металла проводят при уровне pH в диапазоне от менее 0 до 5.

20. Способ по п.19, в котором уровень pH составляет 1,5-2,5.

21. Способ по п.18, в котором подщелачивание части маточного раствора включает добавление основания, которое включает гидроксид щелочного металла или щелочноземельного металла.

22. Способ по п.21, в котором добавление основания повышает pH до уровня в диапазоне 7,5-10.

23. Способ по п.18, в котором кристаллизация сульфата металла включает добавление серной кислоты в водный раствор.

24. Способ по п.18, в котором кристаллизация сульфата металла включает выпаривание количества воды из водного раствора, которое меньше, чем количество воды, которое необходимо выпарить для достижения точки насыщения для литиевой примеси и/или натриевой примеси.

25. Способ по п.18, в котором подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает удаление основной соли металла из маточного раствора и образование кека основной соли металла.

26. Способ по п.25, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает использование первой части кека при выщелачивании исходного сырья.

27. Способ по п.26, в котором первая часть составляет 0-40 мас. % кека.

28. Способ по п.25, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает использование второй части кека на стадии очистки.

29. Способ по п.28, в котором вторая часть составляет 60-100 мас. % кека.

30. Способ по п.18, в котором исходное сырье включает по меньшей мере 50 мас. % материалов переработанных литий-ионных батарей и/или лома производства литий-ионных батарей.

31. Способ получения сульфата металла, включающий:

кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит некристаллизованный сульфат металла;

выделение кристаллизованного сульфата металла из маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла.

32. Способ по п.31, дополнительно включающий использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

33. Способ по п.31, дополнительно включающий очистку водного раствора выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

34. Способ по п.31, дополнительно включающий выщелачивание исходного сырья с образованием водного раствора, содержащего сульфат металла, где:

исходное сырье включает материал, полученный из переработанных литий-ионных батарей, или лом производства литий-ионных батарей, и

кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации литиевой примеси при кристаллизации сульфата металла.

35. Способ по п.31, в котором кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла батарейного качества или кристаллизованный сульфат металла электролитического качества.

36. Способ получения кристаллизованного сульфата металла, включающий:

выщелачивание исходного сырья с образованием насыщенного раствора выщелачивания, содержащего сульфат металла;

кристаллизацию сульфата металла из насыщенного раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит некристаллизованный сульфат металла;

выделение кристаллизованного сульфата металла из маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла, и

использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента выше по потоку от кристаллизации сульфата металла путем превращения основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла;

где кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла батарейного качества.

37. Способ по п.36, в котором исходное сырье включает любой один материал из смешанных осадков гидроксидов, смешанных осадков сульфидов, концентрата сульфида никеля, концентрата сульфида кобальта, латерита никеля, никелевого штейна,

ферроникеля, материала, полученного из переработанных литий-ионных батарей, или лома производства литий-ионных батарей, или отработанного катодного материала, или их сочетание.

38. Способ по п.36, дополнительно включающий очистку насыщенного раствора выщелачивания выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

39. Способ по п.38, в котором очистка насыщенного раствора выщелачивания включает обработку насыщенного раствора выщелачивания путем стадии удаления по меньшей мере одного компонента для удаления одной или более примесей или компонентов из насыщенного раствора выщелачивания.

40. Способ по п.39, в котором стадия удаления по меньшей мере одного компонента включает осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или выщелачивание под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен, цементацию или их сочетание.

41. Способ по п.39, в котором примеси включают натрий, алюминий, железо, медь, цинк, литий, кобальт, марганец и их сочетание, а компоненты включают любой один или два компонента из никеля, кобальта и марганца.

42. Способ по п.36, в котором подщелачивание части маточного раствора включает использование второго нейтрализующего агента для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла, где

второй нейтрализующий агент представляет собой любое одно соединение из гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития и оксида магния или их сочетание.

43. Способ по п.42, в котором второй нейтрализующий агент представляет собой гидроксид натрия, и гидроксид натрия превращают в сульфат натрия при превращении некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла.

44. Способ по п.43, дополнительно включающий превращение сульфата натрия обратно в гидроксид натрия посредством электролиза.

45. Способ по п.42, в котором использование любого одного соединения из гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития или оксида магния или их сочетания в качестве второго нейтрализующего агента приводит к образованию в качестве побочного продукта любого одного из сульфата калия, сульфата кальция, сульфата лития или сульфата магния или их сочетания.

46. Способ по п.36, дополнительно включающий кристаллизацию некристаллизованного сульфата металла.

47. Способ по п.36, в котором кристаллизация сульфата металла включает введение насыщенного раствора выщелачивания в первый кристаллизатор и эксплуатацию первого кристаллизатора в условиях для образования кристаллизованного сульфата металла.

48. Способ по п.47, в котором условия для образования кристаллизованного сульфата металла включают одно или более из:

выпуска маточного раствора из первого кристаллизатора и регулирования скорости выпуска и регулирования количества свободной воды в первом кристаллизаторе для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

49. Способ по п.48, в котором примесь включает литий, натрий, калий или магний.

50. Способ по п.47, дополнительно включающий:

растворение кристаллизованного сульфата металла в водном растворе с образованием водного раствора сульфата;

введение водного раствора сульфата во второй кристаллизатор и

эксплуатацию второго кристаллизатора в условиях для повторного образования кристаллизованного сульфата металла из водного раствора сульфата металла.

51. Способ по п.36, в котором сульфат металла представляет собой любой один из сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца или их сочетание.

52. Способ по п.51, в котором кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого одного или более из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из насыщенного раствора выщелачивания.

53. Способ по п.36, в котором основная соль металла включает гидроксид металла.

54. Способ по п.53, в котором гидроксид металла включает любой один из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца или их сочетание.

55. Способ по п.36, в котором:

исходное сырье включает материал, полученный из переработанных литий-ионных батарей, или лом литий-ионных батарей;

кристаллизованный сульфат металла включает сульфат никеля, сульфат кобальта и сульфат марганца;

основная соль металла включает гидроксид никеля, гидроксид кобальта и гидроксид марганца, и

кристаллизация сульфата металла включает введение насыщенного раствора выщелачивания в кристаллизатор и эксплуатацию кристаллизатора в условиях для образования кристаллизованного сульфата металла,

причем условия включают выпуск маточного раствора из кристаллизатора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации литиевой примеси при кристаллизации сульфата металла.

56. Способ по п.55, в котором кристаллизацию сульфата металла проводят при уровне pH в диапазоне 1,5-2,5.

57. Способ по п.55, в котором подщелачивание части маточного раствора включает добавление второго нейтрализующего агента, который включает гидроксид щелочного металла или щелочноземельного металла.

58. Способ по п.57, в котором добавление второго нейтрализующего агента повышает pH до уровня в диапазоне 7,5-9,5.

59. Способ по п.55, в котором кристаллизация сульфата металла дополнительно включает добавление серной кислоты в насыщенный раствор выщелачивания.

60. Способ по п.55, в котором условия для образования кристаллизованного сульфата металла дополнительно включает выпаривание количества воды из насыщенного раствора выщелачивания, которое меньше, чем количество воды, подлежащее выпариванию для достижения точки насыщения для литиевой примеси или натриевой примеси.

61. Способ по п.60, в котором литиевая примесь представляет собой Li_2SO_4 , а натриевая примесь представляет собой Na_2SO_4 .

62. Способ по п.55, в котором подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает удаление основной соли металла из маточного раствора и образование кека основной соли металла.

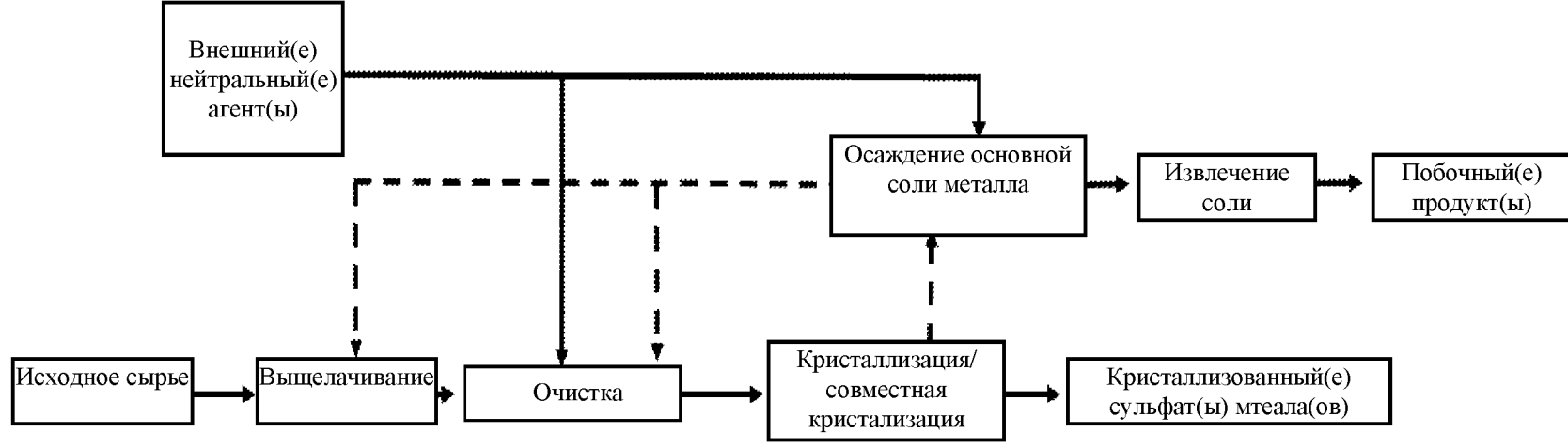
63. Способ по п.62, в котором использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента выше по потоку включает использование первой части кека при выщелачивании исходного сырья, а второй части кека на стадии очистки.

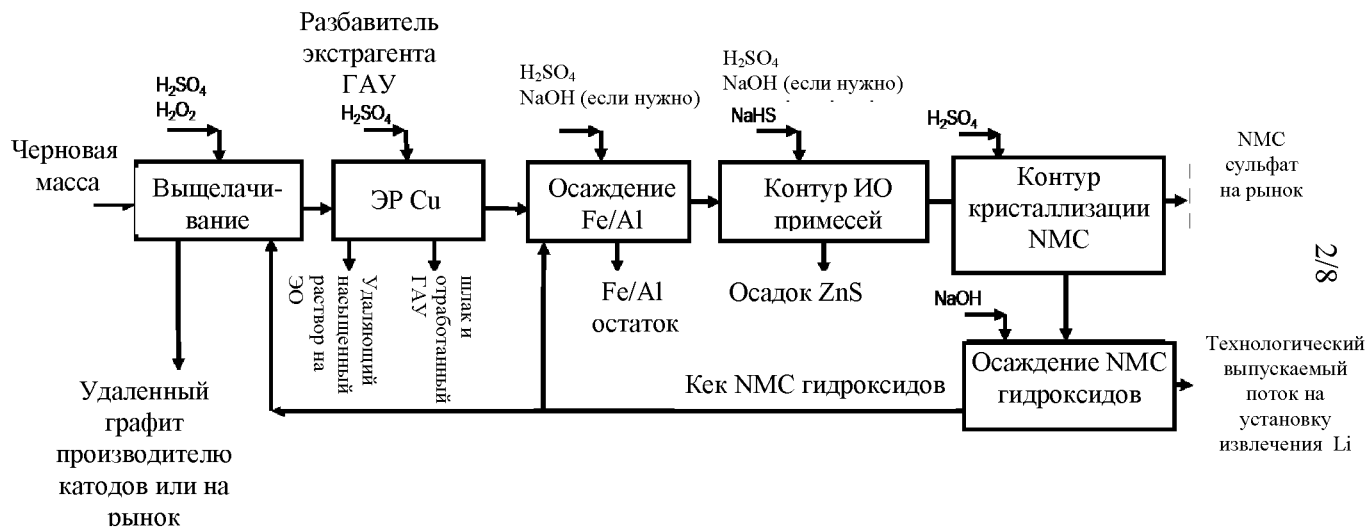
64. Способ по п.63, в котором первая часть составляет 0-40 мас. % кека.

65. Способ по п.63, в котором вторая часть составляет 60-100 мас. % кека.

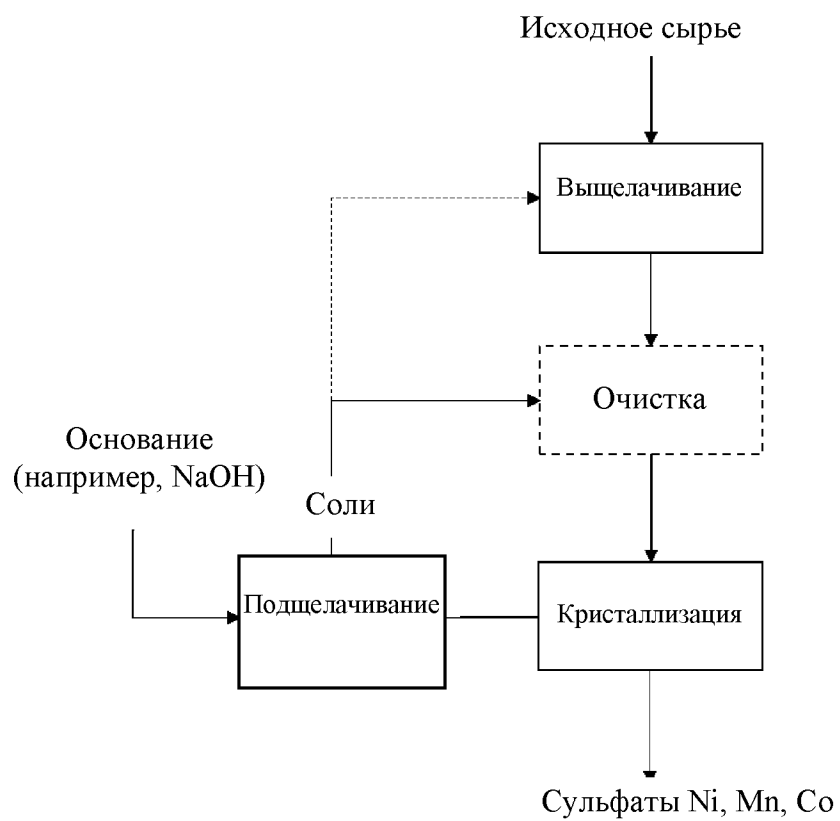
66. Способ по п.65, в котором исходное сырье включает по меньшей мере 50 мас. % материалов переработанных литий-ионных батарей и/или лома производства литий-ионных батарей.

Фиг. 1



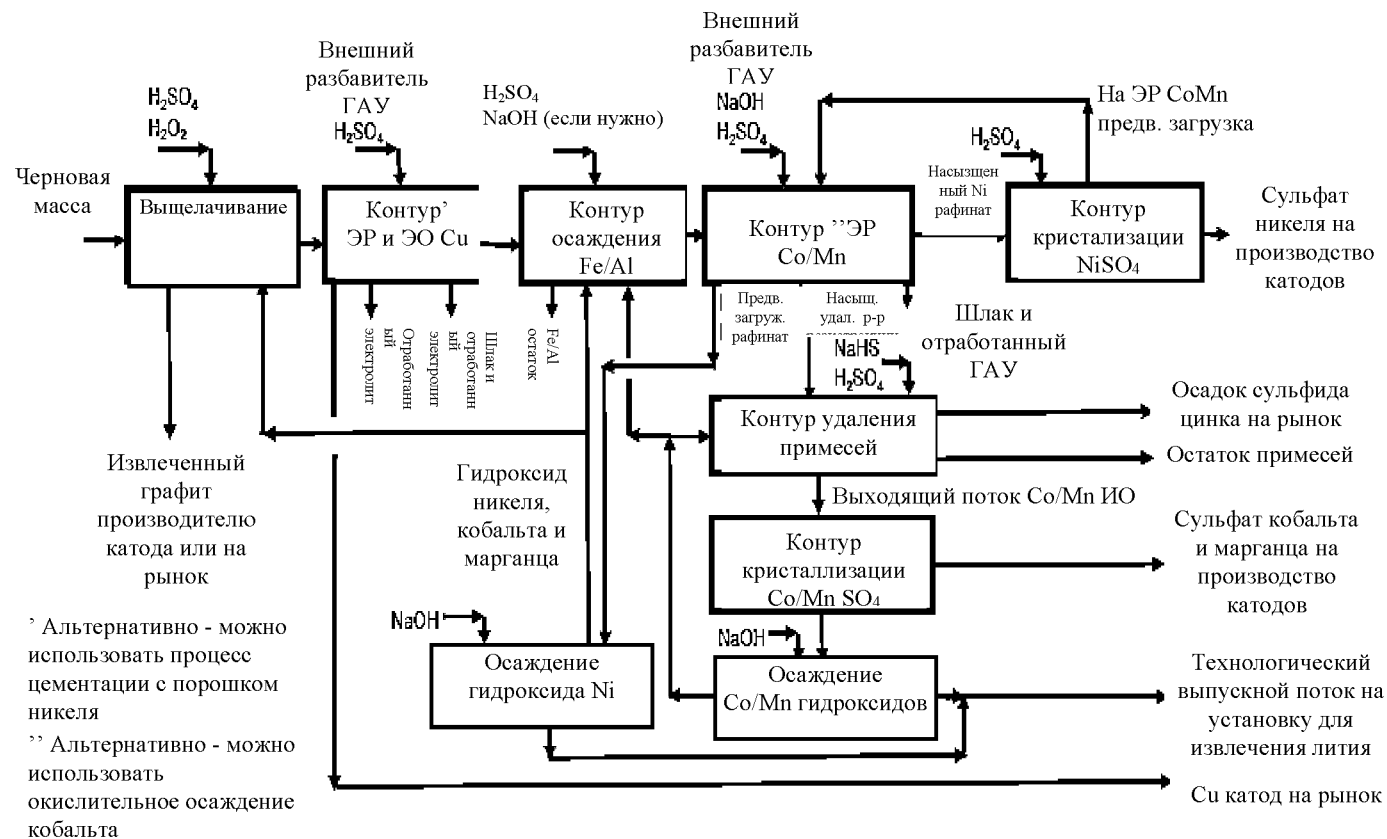


Фиг. 2

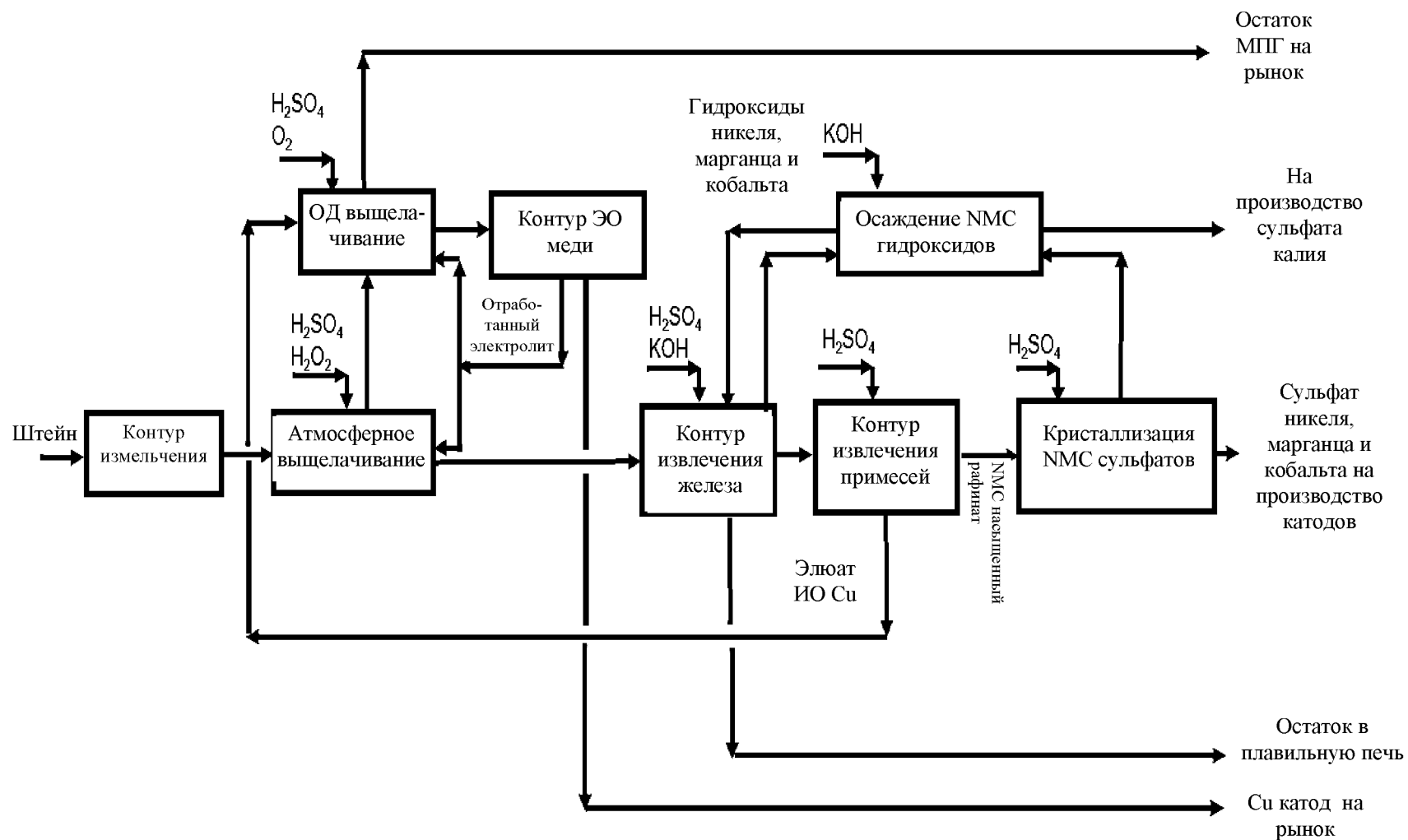


Фиг. 2а

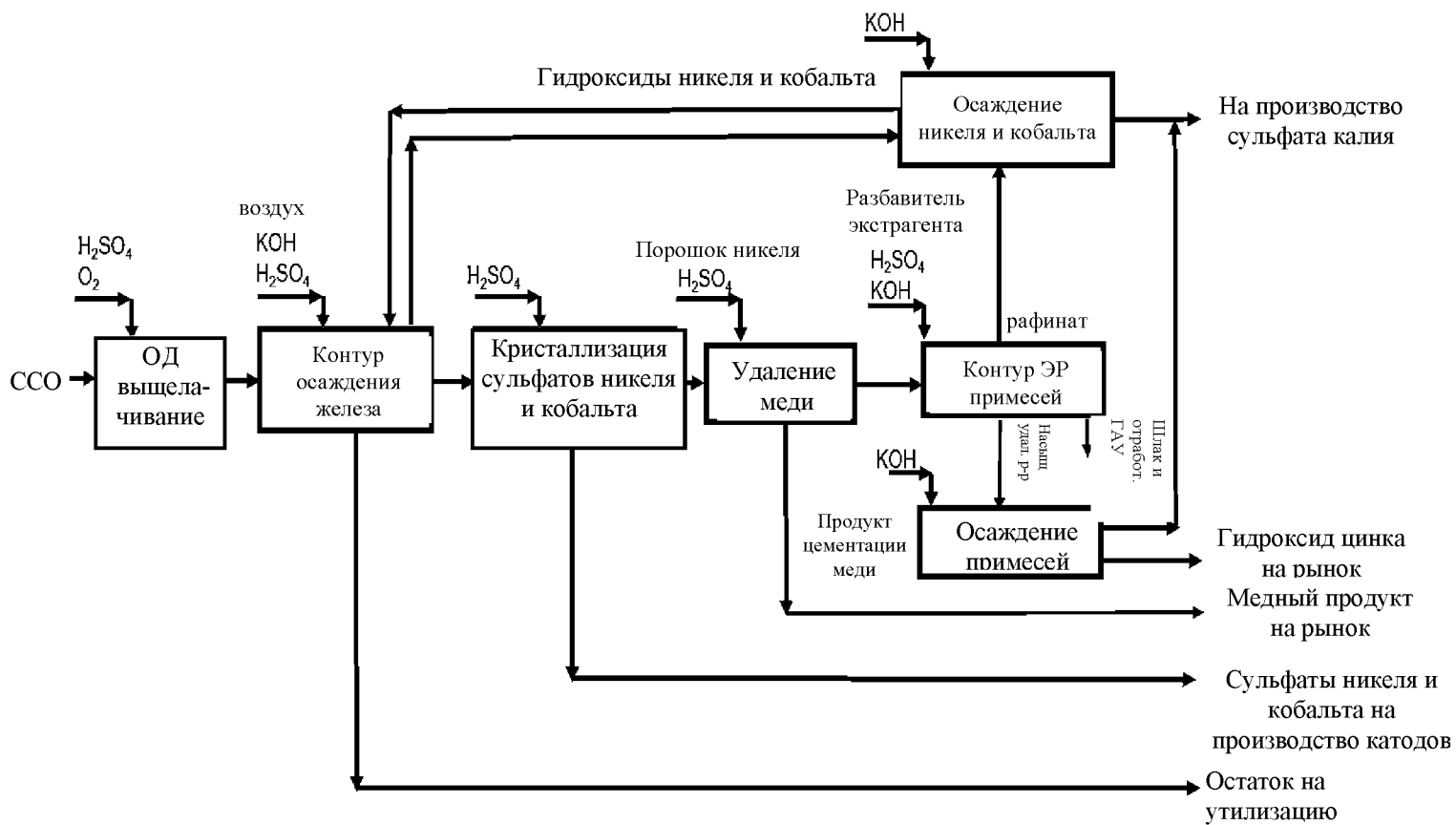
Фиг. 3



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

