

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202191664 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.10.22

(22) Дата подачи заявки  
2019.12.03

(51) Int. Cl. C22B 3/08 (2006.01)  
C22B 3/26 (2006.01)  
C22B 1/00 (2006.01)  
C22B 7/00 (2006.01)  
C22B 26/12 (2006.01)  
H01M 10/54 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ АККУМУЛЯТОРОВ

(31) 2018904918; 19161012.0

(32) 2018.12.21; 2019.03.06

(33) AU; EP

(86) PCT/AU2019/051318

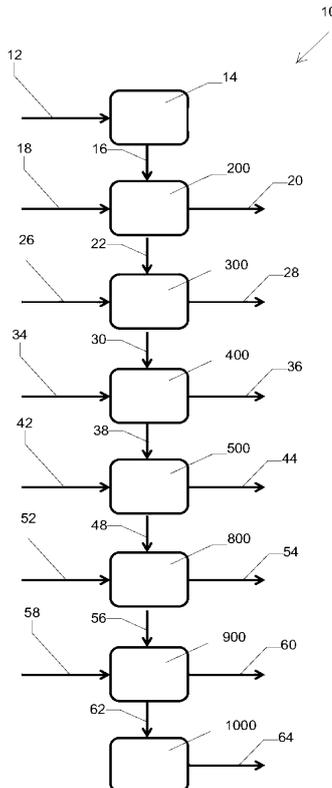
(87) WO 2020/124130 2020.06.25

(71) Заявитель:  
А.К.Н. 630 589 507 ПТИ ЛТД (AU)

(72) Изобретатель:  
Бир Гэвин, Урбани Марк Дэниэл (AU)

(74) Представитель:  
Харин А.В., Стойко Г.В., Галухина  
Д.В., Алексеев В.В., Буре Н.Н. (RU)

(57) Способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток; разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка; подвергание продуктивного раствора выщелачивания одному или более отдельным этапам экстракции растворителем, причем на каждом этапе экстракции растворителем извлекают один или более ценных металлов из продуктивного раствора выщелачивания, оставшийся продуктивный раствор выщелачивания содержит литий; и извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.



202191664

A1

A1

202191664

## СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ АККУМУЛЯТОРОВ

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Настоящее изобретение относится к способу извлечения металлов из сырьевых материалов, содержащих такие металлы. Более конкретно, настоящее изобретение относится к извлечению различных металлов, содержащихся в использованных литиевых (литий-ионных) аккумуляторах.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Дальнейшее рассмотрение уровня техники приводится исключительно для облегчения понимания настоящего изобретения. Рассмотрение не является подтверждением или признанием того, что какой-либо материал, на который приводятся ссылки, является или являлся частью общеизвестных знаний на дату приоритета заявки.

[0003] Объем применяемых во всем мире перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов в последние годы стремительно растет и будет расширяться вследствие развития рынков электромобилей и массового накопления электроэнергии. По мере роста спроса на литий-ионные аккумуляторы растет и спрос на компоненты из металла/оксида металла, которые применяются в аккумуляторах. Быстрый рост спроса на некоторые из этих металлов, например, на кобальт, поставил под вопрос стабильную поставку таких ресурсов. Это привело к быстрому росту стоимости таких металлов.

[0004] Разработка способов извлечения и переработки различных компонентов современных аккумуляторов не вызывает большого интереса. Это происходит главным образом из-за относительно небольшого объема литий-ионных аккумуляторов, доступных для переработки, и относительно высокой стоимости типичных пиро- и гидрометаллургических процессов, с помощью которых достигается извлечение. Поскольку спрос на литий-ионные аккумуляторы продолжает расти, увеличивается и объем использованных литий-ионных аккумуляторов, которые можно перерабатывать. Существует потребность в недорогих и эффективных процессах переработки, особенно для более сложных компонентов из металла/оксида металла.

[0005] Состав литий-ионных аккумуляторов существенно изменился за последнее время. Несмотря на то, что были разработаны некоторые процессы переработки аккумуляторов, они в основном ограничивались извлечением определенных металлов из определенного типа аккумулятора или источника сырья. Например, применяемые ранее аккумуляторы были преимущественно литий-кобальтовыми, и основное внимание в способах извлечения уделялось извлечению кобальта. По мере увеличения спроса на литий способы извлечения перешли к извлечению как кобальта, так и лития. По мере

дальнейшего развития аккумуляторных технологий катоды включали другие металлы, такие как марганец, никель, алюминий, железо и фосфор. Способы, применяемые для извлечения лития и кобальта, не подходят для извлечения других металлов и не подходят для аккумуляторов с другим химическим составом.

[0006] Увеличение применения литий-ионных аккумуляторов увеличит объем использованных литий-ионных аккумуляторов, доступных для переработки. Однако в поставку использованных литий-ионных аккумуляторов будут входить много разных типов аккумуляторов. Пригодность способов извлечения только для одного типа аккумуляторов представляет собой существенную проблему для коммерциализации таких процессов, поскольку для этого потребуются сортировка и разделение. Существует необходимость в разработке процесса извлечения ряда металлов из ряда различных типов литий-ионных аккумуляторов.

[0007] С учетом этой задачи и было разработано настоящее изобретение.

[0008] Настоящее изобретение направлено на преодоление или по меньшей мере смягчение одного или более недостатков предшествующего уровня техники, упомянутых выше, или на предоставление потребителю целесообразного или коммерческого выбора.

[0009] В данном описании, если контекст не требует иного, слово «содержать» или варианты, такие как «содержит» или «содержащий», должно пониматься как подразумевающее включение указанного целого числа или группы целых чисел, но не исключение любого другого целого числа или группы целых чисел.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0010] В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания одному или более отдельным этапам экстракции растворителем, причем на каждом этапе экстракции растворителем извлекают один или более ценных металлов из продуктивного раствора выщелачивания, оставшийся продуктивный раствор выщелачивания содержит литий; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

[0011] Способ согласно настоящему изобретению особенно подходит для извлечения по меньшей мере существенной части всех ценных металлов из

использованных литий-ионных аккумуляторов, предпочтительно в виде высокочистых сульфатов. Этот процесс особенно надежен, поскольку он позволяет применять литий-ионные аккумуляторы различного химического состава в качестве единственного или смешанного источника сырья. Это достигается путем кислотного выщелачивания с последующими последовательными этапами извлечения металла с помощью методов экстракции растворителем. Это оказалось особенно преимущественным, так как посредством процесса можно обрабатывать ряд аккумуляторов различного химического состава, а это означает, что не требуется сортировка аккумуляторов разных типов.

[0012] В предпочтительных вариантах настоящего изобретения поток сырья содержит одно или более из меди, железа, марганца, алюминия, кобальта и никеля.

[0013] В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ дополнительно включает следующий этап:

подвергание потока сырья процессу предварительной обработки до этапа подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию.

[0014] Предпочтительно процесс предварительной обработки включает один или более этапов механической обработки. Более предпочтительно этапы механической обработки включают один или более из этапа дробления и этапа измельчения.

[0015] Предпочтительно процесс предварительной обработки включает один или более этапов уменьшения размера. Более предпочтительно один или более этапов уменьшения размера включают этап размалывания.

[0016] В одном варианте настоящего изобретения процесс предварительной обработки включает один или более этапов обогащения. Предпочтительно один или более этапов обогащения включают один или более из этапа воздушной классификации, этапа магнитной классификации и этапа флотации.

[0017] В одном варианте настоящего изобретения этапы подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток; и

разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка; осуществляют в контуре выщелачивания. Предпочтительно контур выщелачивания содержит секцию выщелачивания, секцию сгущения и секцию фильтрации.

[0018] В одном варианте настоящего изобретения этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток,

более конкретно включает подвергание потока сырья серноокислотному выщелачиванию в одном или более реакторах выщелачивания. Предпочтительно этап включает подвергание потока сырья серноокислотному выщелачиванию в двух или более реакторах выщелачивания. Более предпочтительно этап включает подвергание потока сырья серноокислотному выщелачиванию в трех или более реакторах выщелачивания. Более предпочтительно этап включает подвергание потока сырья серноокислотному выщелачиванию в четырех или более реакторах выщелачивания. Более предпочтительно этап включает подвергание потока сырья серноокислотному выщелачиванию в пяти или более реакторах выщелачивания.

[0019] Предпочтительно этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию осуществляют при атмосферном давлении.

[0020] Предпочтительно этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию осуществляют при повышенной температуре.

[0021] В одном варианте настоящего изобретения каждый этап экстракции растворителем включает введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов с получением насыщенного экстрагента, содержащего один или более экстрагированных металлов. Предпочтительно каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает отделение насыщенного экстрагента от продуктивного раствора выщелачивания. Более предпочтительно, каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает извлечение металла из насыщенного экстрагента.

[0022] В одном варианте настоящего изобретения один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения меди из продуктивного раствора выщелачивания. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с экстрагентом меди с получением обедненного медью продуктивного раствора выщелачивания и насыщенного экстрагента меди. Более предпочтительно медь извлекают из насыщенного экстрагента меди. Еще более предпочтительно медь извлекают в виде сульфата.

[0023] В одном варианте настоящего изобретения один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с экстрагентом алюминия с получением обедненного алюминием продуктивного раствора выщелачивания и насыщенного экстрагента алюминия. Более предпочтительно алюминий извлекают из насыщенного экстрагента алюминия. В одном варианте настоящего изобретения алюминий извлекают из продуктивного раствора

выщелачивания после извлечения меди.

[0024] В одном варианте настоящего изобретения введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом алюминия обеспечивает дополнительное насыщение железом из продуктивного раствора выщелачивания насыщенного экстрагента алюминия. Предпочтительно железо извлекают из насыщенного экстрагента алюминия.

[0025] В альтернативном варианте настоящего изобретения алюминий извлекают из продуктивного раствора выщелачивания посредством этапа осаждения. Предпочтительно, если алюминий извлекают посредством этапа осаждения, железо также извлекают на этапе осаждения. Предпочтительно алюминий и железо извлекают в виде осадка смешанного гидроксида. Более предпочтительно этап осаждения дополнительно включает отделение осажденных твердых веществ от продуктивного раствора выщелачивания.

[0026] В одном варианте настоящего изобретения этап осаждения включает добавление окислителя. Предпочтительно окислитель выбирают из воздуха, газообразного кислорода, обогащенных кислородом газов и пероксида водорода.

[0027] В одном варианте настоящего изобретения этап осаждения включает увеличение pH продуктивного раствора выщелачивания до уровня выше 4,5. Предпочтительно pH увеличивают за счет добавления основания. Предпочтительно основание выбирают из аммиака, извести или известняка. В одном варианте настоящего изобретения этап осаждения включает две или более ступени осаждения, работающие при увеличенном pH. Предпочтительно по меньшей мере одна ступень осаждения работает при pH от 3,2 до 4 и по меньшей мере одна ступень осаждения работает при pH выше 4,5. Более предпочтительно окислитель добавляют в одну или обе ступени осаждения.

[0028] В одном варианте настоящего изобретения один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения марганца из продуктивного раствора выщелачивания. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с экстрагентом марганца с получением обедненного марганцем продуктивного раствора выщелачивания и насыщенного экстрагента марганца. Более предпочтительно марганец извлекают из насыщенного экстрагента марганца. Еще более предпочтительно марганец извлекают в виде сульфата. В одном варианте настоящего изобретения марганец извлекают из продуктивного раствора выщелачивания после извлечения алюминия и/или железа.

[0029] В одном варианте настоящего изобретения один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения кобальта из продуктивного

раствора выщелачивания. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с экстрагентом кобальта с получением обедненного кобальтом продуктивного раствора выщелачивания и насыщенного экстрагента кобальта. Более предпочтительно кобальт извлекают из насыщенного экстрагента кобальта. Еще более предпочтительно кобальт извлекают в виде сульфата. В одном варианте настоящего изобретения кобальт извлекают из продуктивного раствора выщелачивания после извлечения марганца.

[0030] В одном варианте настоящего изобретения один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения кобальта и марганца из продуктивного раствора выщелачивания. Авторами изобретения предусматривается, что в этом варианте настоящего изобретения кобальт и марганец одновременно экстрагируют из продуктивного раствора выщелачивания с помощью одного экстрагента. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с экстрагентом кобальта и марганца с получением обедненного кобальтом и марганцем продуктивного раствора выщелачивания и насыщенного экстрагента кобальта и марганца. Более предпочтительно кобальт и марганец извлекают из насыщенного экстрагента кобальта и марганца. Еще более предпочтительно марганец и кобальт извлекают в виде сульфата. В одном варианте настоящего изобретения кобальт и марганец извлекают из продуктивного раствора выщелачивания после извлечения алюминия и/или железа.

[0031] В одном варианте настоящего изобретения один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения никеля из продуктивного раствора выщелачивания. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с экстрагентом никеля с получением обедненного никелем продуктивного раствора выщелачивания и насыщенного экстрагента никеля. Более предпочтительно никель извлекают из насыщенного экстрагента никеля. Еще более предпочтительно никель извлекают в виде сульфата. В одном варианте настоящего изобретения никель извлекают из продуктивного раствора выщелачивания после извлечения марганца и/или кобальта.

[0032] В одном варианте настоящего изобретения отдельные этапы экстракции растворителем выполняют последовательно. Предпочтительно отдельные этапы экстракции растворителем выполняют в следующей последовательности: медь, алюминий, марганец, кобальт и никель. Если марганец и кобальт экстрагируют совместно, отдельные этапы экстракции растворителем выполняют в следующей последовательности: медь, алюминий, марганец/кобальт и никель.

[0033] В одном варианте настоящего изобретения после одного или более

отдельных этапов экстракции растворителем продуктивный раствор выщелачивания содержит литий.

[0034] В одном варианте настоящего изобретения извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания более конкретно включает осаждение литийсодержащего соединения. Более предпочтительно литийсодержащее соединение затем извлекают из раствора. В одном варианте осуществления литийсодержащее соединение представляет собой карбонат лития. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с карбонатом аммония для осаждения карбоната лития. Альтернативно продуктивный раствор выщелачивания вводят в контакт с карбонатом натрия для осаждения карбоната лития.

[0035] В альтернативном варианте настоящего изобретения литийсодержащие соединения осаждают посредством кристаллизации. Предпочтительно сульфат лития кристаллизуют из раствора посредством выпаривания.

[0036] В одном варианте настоящего изобретения извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания более конкретно включает извлечение лития с помощью экстракции растворителем.

[0037] В одном варианте настоящего изобретения извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания более конкретно включает извлечение лития с помощью ионного обмена.

[0038] В одном варианте настоящего изобретения извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания более конкретно включает использованием этап электролиза. Предпочтительно в результате этапа электролиза получают раствор LiOH.

[0039] В одном варианте настоящего изобретения после этапа извлечения лития раствор выщелачивания подвергают этапу извлечения аммиака. Предпочтительно этап извлечения аммиака включает этап кристаллизации сульфата аммония.

[0040] В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения меди из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения марганца из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения кобальта из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения никеля из продуктивного раствора выщелачивания; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

[0041] Предпочтительно железо также извлекают на этапе экстракции растворителем, предназначенном для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания.

[0042] Предпочтительно каждый этап экстракции растворителем включает введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов с получением насыщенного экстрагента, содержащего один или более экстрагированных металлов. Более предпочтительно каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает отделение насыщенного экстрагента от продуктивного раствора выщелачивания. Еще более предпочтительно, каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает извлечение металла из насыщенного экстрагента.

[0043] В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения меди из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции

растворителем, предназначенному для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения марганца и кобальта из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения никеля из продуктивного раствора выщелачивания; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

[0044] Предпочтительно железо также извлекают на этапе экстракции растворителем, предназначенном для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания.

[0045] Предпочтительно каждый этап экстракции растворителем включает введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов с получением насыщенного экстрагента, содержащего один или более экстрагированных металлов. Более предпочтительно каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает отделение насыщенного экстрагента от продуктивного раствора выщелачивания. Еще более предпочтительно, каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает извлечение металла из насыщенного экстрагента.

[0046] Предпочтительно продукт этапа экстракции растворителем, предназначенного для извлечения марганца и кобальта из продуктивного раствора выщелачивания, подвергают процессу для отдельного извлечения марганца и кобальта. Более предпочтительно продукт этапа экстракции растворителем, предназначенного для извлечения марганца и кобальта из продуктивного раствора выщелачивания, подвергают этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения марганца. Еще более предпочтительно кобальт извлекают из рафината этапа экстракции растворителем, предназначенного для извлечения марганца.

[0047] В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения меди из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу осаждения, предназначенному для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения марганца из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения кобальта из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения никеля из продуктивного раствора выщелачивания; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

[0048] Предпочтительно на этапе осаждения, предназначенном для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания, также извлекают железо из продуктивного раствора выщелачивания.

[0049] Предпочтительно каждый этап экстракции растворителем включает введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов с получением насыщенного экстрагента, содержащего один или более экстрагированных металлов. Более предпочтительно каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает отделение насыщенного экстрагента от продуктивного раствора выщелачивания. Еще более предпочтительно, каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает извлечение металла из насыщенного экстрагента.

[0050] В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения меди из продуктивного раствора

выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу осаждения, предназначенному для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения марганца и кобальта из продуктивного раствора выщелачивания;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения никеля из продуктивного раствора выщелачивания; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

[0051] Предпочтительно на этапе осаждения, предназначенном для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания, также извлекают железо из продуктивного раствора выщелачивания.

[0052] Предпочтительно каждый этап экстракции растворителем включает введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов с получением насыщенного экстрагента, содержащего один или более экстрагированных металлов. Более предпочтительно каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает отделение насыщенного экстрагента от продуктивного раствора выщелачивания. Еще более предпочтительно, каждый этап экстракции растворителем дополнительно включает извлечение металла из насыщенного экстрагента.

[0053] Предпочтительно продукт этапа экстракции растворителем, предназначенного для извлечения марганца и кобальта из продуктивного раствора выщелачивания, подвергают процессу для отдельного извлечения марганца и кобальта. Более предпочтительно продукт этапа экстракции растворителем, предназначенного для извлечения марганца и кобальта из продуктивного раствора выщелачивания, подвергают этапу экстракции растворителем, предназначенному для извлечения марганца. Еще более предпочтительно кобальт извлекают из рафината этапа экстракции растворителем, предназначенного для извлечения марганца.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0054] Далее признаки настоящего изобретения более полно описываются в нижеследующем описании его нескольких неограничивающих вариантов осуществления. Настоящее описание добавлено исключительно в целях иллюстрации настоящего изобретения. Его не следует понимать, как ограничение общего содержания, раскрытия или описания изобретения, изложенного выше. Описание будет приведено со

ссылками на прилагаемые графические материалы, на которых:

на фиг. 1 показана технологическая схема способа согласно настоящему изобретению;

на фиг. 2 показана технологическая схема контура выщелачивания;

на фиг. 3 показана технологическая схема контура экстракции меди растворителем;

на фиг. 4 показана технологическая схема контура экстракции алюминия растворителем;

на фиг. 4а показана технологическая схема альтернативного контура экстракции алюминия;

на фиг. 5 показана технологическая схема контура извлечения кобальта/марганца;

на фиг. 6 показана технологическая схема контура экстракции кобальта и марганца растворителем;

на фиг. 7 показана технологическая схема контура экстракции марганца растворителем;

на фиг. 7а показана технологическая схема альтернативного контура экстракции марганца и кобальта растворителем;

на фиг. 8 показана технологическая схема контура экстракции никеля растворителем;

на фиг. 9 показана технологическая схема контура извлечения лития;

на фиг. 10 показана технологическая схема контура извлечения сульфата аммония;

на фиг. 11 показан график, демонстрирующий изотерму распределения экстракции для меди;

на фиг. 12 показан график, демонстрирующий кристаллизацию сульфата меди;

на фиг. 13 показан график, демонстрирующий кристаллизацию сульфата меди;

на фиг. 14 показан график, демонстрирующий влияние рН на осаждение металлов при температуре 45°C;

на фиг. 15 показан график, демонстрирующий влияние рН на осаждение металлов при температуре 65°C;

на фиг. 16 показан график, демонстрирующий влияние рН на осаждение металлов при температуре 90°C;

на фиг. 17 показан график, демонстрирующий влияние температуры на отделение алюминия от кобальта;

на фиг. 18 показан график, демонстрирующий влияние температуры на отделение алюминия от никеля;

на фиг. 19 показан график, демонстрирующий изотерму рН при 15% (об/об) D2ЕНРА при соотношении О/А (соотношении органической и водной фаз), равном 1:1;

на фиг. 20 показан график, демонстрирующий изотерму рН при 30% (об/об) Суапех 272 при соотношении О/А, равном 3:1;

на фиг. 21 показан график, демонстрирующий изотерму распределения экстракции для кобальта при 30% (об/об) Суапех 272 при рН 4,80;

на фиг. 22 показан график, демонстрирующий изотерму распределения экстракции для марганца при 30% (об/об) Суапех 272 при рН 4,80;

на фиг. 23 показана изотерма рН при 10% (об/об) LIX84I при соотношении О/А, равном 1:1; и

на фиг. 24 показан график, демонстрирующий медь в рафинате и экстрагирование в течение продолжительности цикла.

#### ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[0055] Как описано выше, в одном аспекте настоящего изобретения предлагается способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания одному или более отдельным этапам экстракции растворителем, причем каждый этап экстракции растворителем включает введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов, отделение насыщенного экстрагента от продуктивного раствора выщелачивания и извлечение металла из насыщенного экстрагента; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

[0056] На фиг. 1 показан способ извлечения металлов 10 в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. В этом варианте осуществления поток 12 сырья подвергают процессу 14 предварительной обработки, чтобы подготовить поток сырья к дальнейшей обработке. Полученный в результате поток 16 сырья затем подают на контур 200 выщелачивания, где его вводят в контакт с серной кислотой 18 для повышения растворимости металлических компонентов. Нерастворившиеся твердые вещества 20 удаляют из раствора выщелачивания с получением продуктивного раствора 22 выщелачивания.

[0057] Продуктивный раствор 22 выщелачивания направляют в контур 300 экстракции меди растворителем, где его вводят в контакт с экстрагентом 26 меди. Экстрагент меди насыщают медью, и насыщенный экстрагент 28 отделяют от продуктивного раствора 22 выщелачивания. Медный продукт затем извлекают из экстрагента меди.

[0058] Обедненный медью продуктивный раствор 30 выщелачивания направляют в контур 400 экстракции алюминия растворителем, где его вводят в контакт с экстрагентом 34 алюминия. Экстрагент алюминия насыщают алюминием, и насыщенный экстрагент 36 отделяют от продуктивного раствора 30 выщелачивания. Алюминиевый продукт затем извлекают из экстрагента алюминия.

[0059] Обедненный алюминием продуктивный раствор 38 выщелачивания направляют в контур 500 извлечения кобальта/марганца, где его вводят в контакт с экстрагентом 42 кобальта и марганца. Экстрагент кобальта и марганца насыщают кобальтом и марганцем, и насыщенный экстрагент 44 отделяют от продуктивного раствора 38 выщелачивания. Кобальтовый продукт и марганцевый продукт затем извлекают из экстрагента кобальта и марганца.

[0060] Обедненный кобальтом/марганцем продуктивный раствор 48 выщелачивания направляют в контур 800 экстракции никеля растворителем, где его вводят в контакт с экстрагентом 52 никеля. Экстрагент никеля насыщают никелем, и насыщенный экстрагент 54 отделяют от продуктивного раствора 48 выщелачивания. Никелевый продукт затем извлекают из экстрагента никеля.

[0061] Полученный в результате продуктивный раствор 56 выщелачивания направляют в контур 900 извлечения лития, где его вводят в контакт с карбонатом 58 аммония для осаждения карбоната лития. Продукт 60 в виде карбоната лития извлекают из раствора. Полученный в результате фильтрат 62, который содержит аммиак, подают в контур 1000 извлечения сульфата аммония с получением продукта 64 в виде сульфата аммония.

[0062] Более подробное описание каждого из вышеупомянутых контуров предоставлено далее.

#### Сырьевой материал

[0063] В одном варианте осуществления настоящего изобретения сырьевой материал содержит литий-ионные аккумуляторы. Процесс согласно настоящему изобретению предназначен для обработки аккумуляторов ряда различных типов и извлечения ряда ценных металлов. В данном описании, если контекст не требует иного, термин «литий-ионный аккумулятор» должен пониматься как относящийся к любому

аккумулятору, который содержит литий или литийсодержащие соединения. Также следует понимать, что этот термин подразумевает любые компоненты из таких аккумуляторов, или отходы от производства таких аккумуляторов.

[0064] В одном варианте осуществления поток сырья содержит материал катода и анода аккумулятора, который содержит литий и одно или более из кобальта, меди, марганца, никеля, алюминия и железа.

Процесс предварительной обработки

[0065] Целевые ценные металлы в литий-ионных аккумуляторах находятся в катоде и аноде. Доступные на рынке аккумуляторы, как правило, содержат катод и анод, находящиеся в корпусе. В некоторых случаях вокруг корпуса также обернуто пластиковое покрытие. Поскольку в корпусе и покрытии не содержится никаких ценных металлов, их предпочтительно удаляют перед этапом подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию.

[0066] В одном варианте осуществления настоящего изобретения сырьевой материал подвергают этапу механической обработки. Предпочтительно этап механической обработки включает этап дробления и/или измельчения. Авторами изобретения было обнаружено, что благодаря механической обработке использованных литий-ионных аккумуляторов можно удалить материалы анода и катода из корпусов литий-ионных аккумуляторов.

[0067] В одном варианте осуществления настоящего изобретения сырьевые материалы подвергают этапу уменьшения размера. Предпочтительно этап уменьшения размера включает этап размалывания или перемалывания. Авторы изобретения обнаружили, что уменьшение размера частиц является преимущественным для последующих этапов кислотного выщелачивания.

[0068] В одном варианте настоящего изобретения средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 5 мм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 4 мм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 3 мм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 2 мм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 1 мм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 900 мкм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 800 мкм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 700 мкм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня

меньше 600 мкм. Предпочтительно средний размер частиц сырьевого материала уменьшают до уровня меньше 500 мкм.

[0069] В одном варианте осуществления один или более этапов предварительной обработки выполняют в инертной атмосфере.

[0070] В одном варианте осуществления настоящего изобретения измельченный материал подвергают одному или более этапам обогащения. Предпочтительно на этапе обогащения отделяют по меньшей мере некоторые из не имеющих ценности материалов от потока сырья.

[0071] В одном варианте настоящего изобретения один или более этапов обогащения включают этап воздушной классификации. Авторы изобретения обнаружили, что воздушная классификация целесообразна для отделения легких пластмасс от более тяжелых ценных металлов.

[0072] В одном варианте настоящего изобретения один или более этапов обогащения включают этап магнитного разделения. Авторы изобретения обнаружили, что магнитное разделение целесообразно при отделении магнитного материала корпуса от материалов анода и катода.

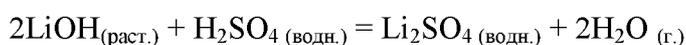
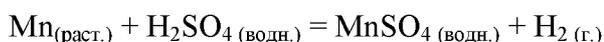
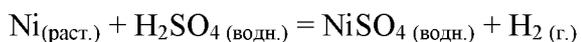
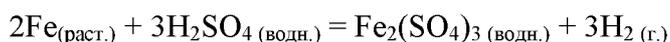
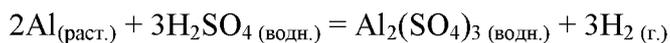
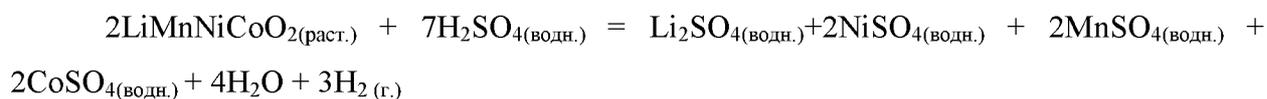
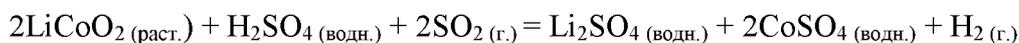
[0073] В одном варианте осуществления этап уменьшения размера выполняют до этапа обогащения. В альтернативном варианте осуществления этап уменьшения размера выполняют после этапа обогащения.

#### Контур выщелачивания

[0074] Как описано выше, обработанные сырьевые материалы направляются в контур выщелачивания, где они подвергаются сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток. На фиг. 2 показана технологическая схема контура 200 выщелачивания в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. В контуре 200 выщелачивания сырьевой материал 202 смешивается с водой 204 и промытым фильтратом 206 с образованием суспензии с целевым содержанием твердых веществ. Целевое содержание твердых веществ зависит от качества сырьевого материала и регулируется таким образом, чтобы достаточное количество разбавляемой воды присутствовало в выходе после выщелачивания для сохранения всех растворимых солей в растворе.

[0075] Суспензию подают в последовательно расположенные реакторы 208 выщелачивания. Концентрированную серную кислоту 210 добавляют в реакторы 208 выщелачивания в достаточном избытке для поддержания концентрации свободных кислот. По меньшей мере часть любого из меди, кобальта, алюминия, железа, никеля,

лития и марганца экстрагируется с образованием раствора 212 выщелачивания. Металлы и их соединения реагируют с серной кислотой с получением их соответствующих сульфатных солей посредством множества потенциальных маршрутов реакции, причем некоторые из основных реакций представлены ниже:



[0076] Если применяется несколько реакторов 108 выщелачивания, реакторы выщелачивания расположены последовательно.

[0077] В одном варианте осуществления система скрубберной очистки газа (не показана) соединена со свободным пространством реакторов 208 выщелачивания для удаления водяного пара и других газов, полученных в реакторах 208 выщелачивания.

[0078] Хотя выше описан процесс выщелачивания в чанах, предполагается, что специалист в данной области техники может сделать выбор из любого контура выщелачивания, известного в уровне техники, для достижения того же эффекта.

[0079] Полученный в результате раствор 212 выщелачивания представляет собой суспензию, содержащую продуктивный раствор выщелачивания и твердый остаток. Раствор 212 выщелачивания направляют в сгуститель 214 для обезвоживания суспензии раствора 212 выщелачивания. Верхний продукт 216 из сгустителя 214 не содержит твердых веществ и собирается в сборном баке (не показан) для дальнейшей обработки. Нижний продукт 218 из сгустителя 214 выпускают с высоким содержанием твердых веществ, составляющим приблизительно 65 % мас. твердых веществ, в фильтр 220 выщелачивания.

[0080] Нижний продукт 218 подают в фильтр 220 выщелачивания, где его дополнительно обезвоживают с получением относительно сухого фильтрационного осадка с содержанием влаги приблизительно 15%. Основной фильтрат 222 собирают и подают в сборный бак (не показан) для дальнейшей обработки. Свежая вода 224 применяется в фильтре 220 выщелачивания для промывки осадка и максимизации извлечения продуктивного раствора выщелачивания, захваченного в фильтрационном

осадке. Промытый фильтрат 206 возвращают в начало контура 200 выщелачивания, где его смешивают с сырьевым материалом 202. Фильтрационный осадок выпускают из фильтра 220 выщелачивания и подают в склад для остатков с целью утилизации.

#### Условия работы контура выщелачивания

[0081] В одном варианте настоящего изобретения сырьевой материал смешивают с водой и/или промытым фильтратом до достижения целевого содержания твердых веществ. Предпочтительно целевое содержание твердых веществ находится в диапазоне от 5 % мас. до 70 % мас.. Более предпочтительно целевое содержание твердых веществ находится в диапазоне от 10 % мас. до 30 % мас.. Еще более предпочтительно целевое содержание твердых веществ составляет приблизительно 20 % мас.. Авторы изобретения обнаружили, что предпочтительное целевое содержание твердых веществ зависит от качества сырья. В целом, чем выше качество сырья, тем ниже целевое содержание твердых веществ.

[0082] В одном варианте настоящего изобретения концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 1 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 2 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 3 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 4 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 5 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 6 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 7 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 8 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 9 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты составляет по меньшей мере 10 г/л. Как будет понятно специалисту в данной области техники концентрация серной кислоты в растворе выщелачивания влияет на кинетику реакции/растворения. Если она происходит слишком медленно, реакция замедлится до уровня, при котором она станет непрактичной.

[0083] В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 1 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 2 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 3 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 4 г/л. В одном варианте осуществления количества

серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 5 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 6 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 7 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 8 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 9 г/л. В одном варианте осуществления количества серной кислоты достаточно для поддержания концентрации свободных кислот, равной по меньшей мере 10 г/л.

[0084] Предпочтительно этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при атмосферном давлении. Способы выщелачивания материалов при атмосферном давлении хорошо известны специалистам в данной области техники и включают кюветное выщелачивание и выщелачивание в чанах.

[0085] В предпочтительных вариантах настоящего изобретения этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, происходит при повышенных температурах. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 40 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 45 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 50 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 55 °С. В одном варианте осуществления этап

подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 60 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 65 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 70 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 75 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 80 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 85 °С. В одном варианте осуществления этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, выполняют при температуре, равной по меньшей мере 90 °С.

[0086] В одном варианте осуществления настоящего изобретения, если выщелачивание выполняют при повышенной температуре, реакторы выщелачивания предпочтительно нагревают с помощью пара.

[0087] В одном варианте осуществления настоящего изобретения этап подвергания потока сырья серноокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток, более предпочтительно включает:

подвергание потока сырья серноокислотному выщелачиванию в присутствии окислителя с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток.

[0088] Как будет понятно специалисту в данной области техники, металлическая

медь не растворяется просто и непосредственно в серной кислоте, что приводит к медленной и неполной экстракции. Авторы изобретения обнаружили, что предоставление окислителя во время этапа сернокислотного выщелачивания обеспечивает почти полное выщелачивание меди. В одном варианте настоящего изобретения окислитель представляет собой пероксид водорода.

#### Экстракция растворителем

[0089] После этапа разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка продуктивный раствор выщелачивания подают на один или более отдельных этапов экстракции растворителем для извлечения ценных металлов.

[0090] В данном описании, если контекст не требует иного, термин «экстрагент» должен пониматься как относящийся к органическому соединению, растворенному в органическом растворителе. Органическое соединение, как правило, имеет доступный протон, который можно обменять на ион металла из водного раствора.

[0091] В данном описании, если контекст не требует иного, термин «насыщенный экстрагент» и его варианты, такие как «насыщенное органическое вещество» должен пониматься, как относящийся к экстрагенту, который обогащен ионами металла, которые перешли в экстрагент из водного раствора.

[0092] В данном описании, если контекст не требует иного, термин «скрубберная очистка» должен пониматься, как относящийся к этапу очистки насыщенного экстрагента, на котором удаляют по меньшей мере некоторые нежелательные элементы.

[0093] В данном описании, если контекст не требует иного, термин «отгонка» должен пониматься как этап, на котором представляющий интерес металл переносится из насыщенного экстрагента в водную фазу за счет добавления раствора отгонки, как правило, в форме разбавленного или концентрированного кислотного или основного раствора.

#### Контур экстракции меди растворителем

[0094] После этапа разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка продуктивный раствор выщелачивания подают в контур экстракции меди растворителем для извлечения меди. На фиг. 3 показана технологическая схема контура 300 экстракции меди растворителем в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Продуктивный раствор 302 выщелачивания из контура 200 выщелачивания направляют в контур 300 экстракции меди растворителем. В варианте осуществления, показанном на фиг. 3, контур 300 экстракции меди растворителем содержит ступень 304 экстракции, ступень 306 скрубберной очистки и ступень 308 отгонки для избирательного извлечения меди из продуктивного раствора 302

выщелачивания с получением подвергнутого отгонке раствора 310 меди после выщелачивания. Не содержащий медь рафинат 312 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[0095] Перед направлением в ступени 304 экстракции продуктивный раствор 302 выщелачивания перекачивают через противоточный теплообменник (не показан) для уменьшения температуры продуктивного раствора 302 выщелачивания.

[0096] Охлажденный продуктивный раствор 302 выщелачивания направляют в ступень 304 экстракции.

[0097] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[0098] В одном варианте осуществления, если фаза экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

[0099] В одном варианте осуществления, если ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00100] В варианте осуществления, показанном на фиг. 3, ступень 304 экстракции содержит три смесителя-отстойника для экстракции растворителем, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Продуктивный раствор 302 выщелачивания направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с экстрагентом 314 меди для избирательной экстракции меди из продуктивного раствора 302 выщелачивания.

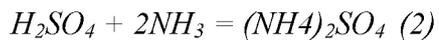
[00101] В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент меди представляет собой органический экстрагент. Более предпочтительно экстрагент меди представляет собой оксим. Еще более предпочтительно экстрагент меди представляет собой LIX84I.

[00102] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 1 ниже:



[00103] Продуктивный раствор 302 выщелачивания и экстрагент 314 меди вводят в контакт противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 316 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого

pH за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2:



[00104] Медь избирательно извлекается из продуктивного раствора 302 выщелачивания, и не содержащий медь рафинат 312 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00105] Насыщенный экстрагент 318 направляют в ступень 306 скрубберной очистки. В ступени 306 скрубберной очистки насыщенный экстрагент 318 меди вводят в контакт с частью промывного раствора 320, который содержит ионы меди. Медь в промывном растворе 320 преимущественно насыщает насыщенный экстрагент 318 и вытесняет примесные элементы, которыми насыщается насыщенный экстрагент 318 в ступени 304 экстракции.

[00106] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00107] В варианте осуществления, показанном на фиг. 3, ступень 306 скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00108] Водная фаза из ступени 306 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 322 из ступени 306 скрубберной очистки перемещается в ступень 308 отгонки. В ступени 308 отгонки насыщенный экстрагент 322 вводят в контакт с кислым раствором 324 для отгонки для вытеснения большей части ионов меди в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 1) в водную фазу с получением подвергнутого отгонке раствора 310 меди после выщелачивания.

[00109] В одном варианте осуществления ступень отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00110] В одном варианте осуществления, если ступень отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00111] Органическую фазу 326, выходящую из ступени 308 отгонки, возвращают в ступень 304 экстракции, где она снова насыщается медью. Таким образом, органическая фаза 326 удерживается в замкнутом контуре в контуре 300 экстракции меди растворителем.

[00112] Часть подвергнутого отгонке раствора меди после выщелачивания возвращают для использования в качестве промывного раствора в ступени 306

скрубберной очистки.

[00113] Подвергнутый отгонке раствор 310 меди после выщелачивания из ступени 306 отгонки направляют в ступень 328 кристаллизации меди. В ступени 328 кристаллизации меди подвергнутый отгонке раствор 310 меди после выщелачивания вводят в контакт с серной кислотой 330 для обеспечения кристаллизации пентагидрата сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве твердого вещества в процессе кристаллизации высаливанием. В ступени 328 кристаллизации меди получается суспензия 332 пентагидрата сульфата меди и серный раствор после выщелачивания.

[00114] В одном варианте настоящего изобретения ступень кристаллизации меди содержит установку кристаллизации. Предпочтительно этап кристаллизации выполняют в реакционном сосуде с рубашкой или кристаллизаторе с очищаемой поверхностью.

[00115] Суспензию 332 из ступени 328 кристаллизации меди подают в ступень 334 фильтрации. В ступени 334 фильтрации твердые вещества 336 сульфата меди отделяют от кислого раствора 338 после выщелачивания. Вода 340 применяется в ступени 334 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации удаления захваченного кислого раствора 338 после выщелачивания в фильтрационном осадке.

[00116] Предпочтительно ступень фильтрации содержит устройство для разделения твердой и жидкой фазы. Более предпочтительно устройство для разделения твердой и жидкой фазы представляет собой плиточно-рамный фильтр.

[00117] В одном варианте осуществления кислый раствор 338 после выщелачивания возвращают назад в ступень 306 отгонки. Часть медного фильтрата возвращают для применения в ступени 306 скрубберной очистки.

Условия работы контура экстракции меди растворителем

[00118] В одном варианте настоящего изобретения продуктивный раствор выщелачивания охлаждают перед направлением в ступень экстракции. В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $65^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $60^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $55^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $50^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $45^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $40^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры ниже  $35^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления продуктивный раствор выщелачивания

охлаждают до температуры ниже 30 °С. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания охлаждают до температуры по меньшей мере ниже 50 °С. Максимальная температура определяется по температуре вспышки, причем эксплуатация целесообразна при температуре по меньшей мере на 10 °С ниже этой температуры.

[00119] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент меди разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 20 об.% до 40 об.% по объему. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента меди применяется для регулирования вязкости.

[00120] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент меди разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00121] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 2,15:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания меди в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения медью органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т.е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00122] Предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции находится в диапазоне от 1 до 3. Более предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции составляет 2.

[00123] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента меди и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 25:1 до 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 35:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00124] В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор 324 для отгонки содержит серную кислоту. Предпочтительно концентрация серной кислоты в растворе для отгонки составляет по меньшей мере 100 г/л. Более предпочтительно концентрация серной кислоты в растворе для отгонки составляет по меньшей мере 110 г/л. Более предпочтительно концентрация серной кислоты в растворе для отгонки составляет по меньшей мере 120 г/л. Более предпочтительно концентрация серной кислоты в

растворе для отгонки составляет по меньшей мере 130 г/л. Более предпочтительно концентрация серной кислоты в растворе для отгонки составляет по меньшей мере 140 г/л. Более предпочтительно концентрация серной кислоты в растворе для отгонки составляет по меньшей мере 150 г/л.

[00125] В одном варианте настоящего изобретения концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, находится в диапазоне от 150 до 350 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, находится в диапазоне от 160 до 300 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, находится в диапазоне от 170 до 275 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, находится в диапазоне от 180 до 260 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, находится в диапазоне от 190 до 250 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, находится в диапазоне от 200 до 340 г/л. Предпочтительно концентрация серной кислоты в суспензии, выходящей из ступени кристаллизации, составляет приблизительно 220 г/л.

[00126] В одном варианте настоящего изобретения температуру этапа кристаллизации регулируют. Предпочтительно температура этапа кристаллизации находится в диапазоне от 10 °С до 50 °С. Предпочтительно температура этапа кристаллизации находится в диапазоне от 20 °С до 40 °С. Предпочтительно температура этапа кристаллизации находится в диапазоне от 25 °С до 30 °С. Как будет понятно специалисту в данной области техники, при более низких температурах сульфат меди является менее растворимым, что максимизирует его извлечение.

#### Контур экстракции алюминия растворителем

[00127] После этапа разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка, и предпочтительно после этапа экстракции меди растворителем продуктивный раствор выщелачивания подают в контур экстракции алюминия растворителем для извлечения алюминия. На фиг. 4 показана технологическая схема контура 400 экстракции алюминия растворителем в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Продуктивный раствор 402 выщелачивания из контура экстракции меди растворителем направляют в контур 400 экстракции алюминия растворителем. В варианте осуществления, показанном на фиг. 4, контур 400 экстракции алюминия растворителем содержит ступень 404 экстракции, ступень 406 скрубберной очистки и ступень 408 отгонки для избирательного извлечения алюминия из продуктивного раствора 402 выщелачивания с получением подвергнутого отгонке

раствора 410 алюминия после выщелачивания. Не содержащий алюминий рафинат 412 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00128] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[00129] В одном варианте осуществления, если фаза экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

[00130] В одном варианте осуществления, если ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00131] В варианте осуществления, показанном на фиг. 4, ступень 404 экстракции содержит три смесителя-отстойника для экстракции растворителем, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Продуктивный раствор 402 выщелачивания направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с экстрагентом 414 алюминия для избирательной экстракции алюминия из продуктивного раствора 402 выщелачивания. Железо и любые оставшиеся ионы меди также экстрагируют алюминий из продуктивного раствора 402 выщелачивания.

[00132] В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент алюминия представляет собой органический экстрагент. Более предпочтительно экстрагент алюминия выбран из органического экстрагента на основе фосфиновой кислоты, органического экстрагента на основе фосфоновой кислоты и органического экстрагента на основе ортофосфорной кислоты. Еще более предпочтительно экстрагент алюминия выбран из Суанех272, Ionquest 801 (PC88A) и D2ЕНРА.

[00133] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 3 ниже:



[00134] Продуктивный раствор 402 выщелачивания и экстрагент 414 алюминия вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 416 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого рН за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00135] Ионы алюминия, железа и меди избирательно извлекают из продуктивного раствора 402 выщелачивания, и не содержащий алюминий рафинат 412 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00136] Насыщенный экстрагент 418 направляют в ступень 406 скрубберной очистки. В ступени 406 скрубберной очистки насыщенный экстрагент 418 алюминия вводят в контакт с частью промывного раствора 420, который содержит ионы алюминия. Ионы алюминия в промывном растворе 420 преимущественно насыщают насыщенный экстрагент 418 и вытесняют примесные элементы, которыми насыщается насыщенный экстрагент 418 в ступени 404 экстракции.

[00137] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00138] В варианте осуществления, показанном на фиг. 4, ступень 406 скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00139] Водная фаза из ступени 406 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 422 из ступени 406 скрубберной очистки перемещается в ступень 408 отгонки. В ступени 408 отгонки насыщенный экстрагент 422 вводят в контакт с кислым раствором 424 для отгонки. Кислый раствор для отгонки приводит к вытеснению большей части ионов в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 3) в водную фазу с получением подвергнутого отгонке раствора 410 алюминия после выщелачивания. Достаточное количество воды 426 добавляют в ступень 406 отгонки для предотвращения кристаллизации солей в подвергнутом отгонке растворе 410 алюминия после выщелачивания. Подвергнутый отгонке раствор 410 алюминия после выщелачивания направляют в хранилище алюминиевых продуктов. Часть подвергнутого отгонке раствора 410 алюминия после выщелачивания возвращают для применения в качестве промывного раствора в ступени скрубберной очистки.

[00140] В одном варианте осуществления ступень 408 отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень 408 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00141] В одном варианте осуществления, если ступень 408 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00142] Органическую фазу 428, выходящую из ступени 408 отгонки, возвращают в ступень 404 экстракции, где она снова насыщается алюминием. Таким образом, органическая фаза 428 удерживается в замкнутом контуре в контуре 400 экстракции

алюминия растворителем.

Условия работы контура экстракции алюминия растворителем

[00143] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент алюминия разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 20 об.% до 40 об.% по объему. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%.

[00144] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент алюминия разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00145] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 1,85:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания алюминия в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения алюминием органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т.е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00146] Предпочтительно целевой pH продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции находится в диапазоне от 2 до 3,5. Более предпочтительно целевой pH продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции составляет 3,3.

[00147] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента алюминия и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 30:1 до 70:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00148] В одном варианте настоящего изобретения насыщенный экстрагент вводят в контакт с достаточным количеством кислого раствора для отгонки для достижения целевого pH в подвергнутом отгонке растворе алюминия после выщелачивания. Предпочтительно целевой pH составляет меньше 2. Более предпочтительно целевой pH составляет меньше 1,5. Более предпочтительно целевой pH составляет меньше 1. Авторы изобретения обнаружили, что, если pH выше 2, то концентрации кислоты недостаточно для отгонки металла из экстрагента.

[00149] В одном варианте настоящего изобретения воду добавляют в ступень отгонки для достижения целевой концентрации алюминия в подвергнутом отгонке растворе алюминия после выщелачивания. Предпочтительно целевая концентрация

находится в диапазоне от 50 г/л до 70 г/л.

#### Контур извлечения алюминия

[00150] Как описано выше, алюминий и железо могут быть извлечены из продуктивного раствора выщелачивания посредством процесса экстракции растворителем. На фиг. 4а показан альтернативный вариант настоящего изобретения, в котором алюминий и железо извлекают из продуктивного раствора выщелачивания в контуре 430 осаждения алюминия. Ссылочные позиции, подобные ссылочным позициям на фиг. 3, обозначают аналогичные элементы. Аналогично описанию выше, продуктивный раствор выщелачивания предпочтительно подают в контур 430 осаждения алюминия после этапа экстракции меди растворителем.

[00151] В варианте осуществления, показанном на фиг. 4а, контур 430 осаждения алюминия содержит первичную ступень 431 осаждения, первичную ступень 432 сгущения, вторичную ступень 433 осаждения и вторичную ступень 434 сгущения для избирательного осаждения и извлечения алюминия и железа из продуктивного раствора 402 выщелачивания. Не содержащий алюминий рафинат 412 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00152] В первичной ступени 431 осаждения раствор вводят в контакт с окислителем 435 для окисления молекул двухвалентного железа в растворе до ионов трехвалентного железа. Подходящие окислители известны специалистам в данной области техники и включают воздух, газообразный кислород, обогащенные кислородом газы и пероксид водорода. рН раствора увеличивается в диапазоне от 3,2 до 4 за счет добавления основания, например аммиака 436. Для увеличения рН раствора может применяться ряд других оснований, например известь или известняк. Основная часть частиц алюминия и железа в растворе оседают в виде гидроксидов в суспензии 437.

[00153] Полученную в результате суспензию 437 направляют в первую ступень 432 сгущения. Суспензию 437 сгущают и верхний продукт 438 направляют во вторичную ступень 433 осаждения. Нижний продукт 439 из первой ступени 432 сгущения направляют в ступень 440 фильтрации. Остаток 441 на фильтре удаляют и направляют для дальнейшей обработки или утилизации. Фильтрат 442 направляют во вторичную ступень 433 осаждения.

[00154] Предпочтительно на первой ступени 431 сгущения применяется обычное сгущающее устройство. Могут применяться другие средства разделения твердой и жидкой фазы, применяемые специалистами в данной области техники.

[00155] Во вторичной ступени 433 осаждения раствор вводят в контакт с окислителем 443 для окисления молекул двухвалентного железа в растворе до ионов

трехвалентного железа. Подходящие окислители известны специалистам в данной области техники и включают воздух, газообразный кислород, обогащенные кислородом газы и пероксид водорода. рН раствора увеличивают до уровня выше 4,5 за счет добавления основания 445, например аммиака. В одном варианте осуществления рН увеличивают до уровня в диапазоне 4,5—6,0. Для увеличения рН раствора может применяться ряд других оснований, например известь или известняк. Было обнаружено, что применение окислителя 443 на обоих этапах осаждения является преимущественным, поскольку скорость окисления двухвалентного железа до трехвалентного железа является низкой при низком рН первой ступени и намного выше при более высоком рН на второй ступени. Оставшиеся частицы алюминия и железа в растворе осаждают в виде гидроксидов в суспензии 446.

[00156] Полученную в результате суспензию 446 направляют во вторичную ступень 433 сгущения. Суспензию 446 сгущают и верхний продукт 412, который по существу не содержит алюминий и железо, направляют в сборный бак для дальнейшей обработки. Нижний продукт 447 сгустителя может быть возвращен в первую ступень 431 осаждения для минимизации потерь. Альтернативно или дополнительно нижний продукт 447 сгуститель может быть направлен в контур выщелачивания или отдельную ступень кислотного растворения для извлечения совместно осажденных кобальта, никеля и лития.

[00157] Предпочтительно на вторичной ступени 433 сгущения применяется обычное сгущающее устройство.

[00158] Авторы изобретения также обнаружили, что первичная ступень осаждения и вторичная ступень осаждения могут быть заменены одной ступенью осаждения при рН в диапазоне 4,5–6 в присутствии окислителя. Однако недостатком такого подхода являются большие потери кобальта.

#### Условия работы контура извлечения алюминия

[00159] В одном варианте настоящего изобретения первичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 50 °С. Предпочтительно первичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 55 °С. Более предпочтительно первичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 60 °С. Еще более предпочтительно первичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 65 °С.

[00160] В одном варианте настоящего изобретения вторичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 50 °С. Предпочтительно вторичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 55 °С. Более предпочтительно вторичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 60 °С. Еще более

предпочтительно вторичная ступень осаждения осуществляется при температуре выше 65 °C.

[00161] В одном варианте настоящего изобретения Eh (окислительно-восстановительный потенциал) раствора на по меньшей мере одном из этапов осаждения составляет по меньшей мере 400 мВ Ag/AgCl.

#### Контур извлечения кобальта/марганца

[00162] После этапа разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка, и предпочтительно после этапа экстракции меди растворителем и этапа экстракции алюминия растворителем продуктивный раствор выщелачивания подают в контур извлечения кобальта/марганца для извлечения кобальта и марганца. На фиг. 5 показана технологическая схема контура 500 извлечения кобальта/марганца в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Продуктивный раствор 502 выщелачивания из контура 400 экстракции алюминия растворителем направляют в контур 500 извлечения кобальта/марганца.

[00163] В варианте осуществления, показанном на фиг. 5, контур 500 извлечения кобальта/марганца содержит контур 504 экстракции кобальта и марганца растворителем для избирательного извлечения кобальта/марганца из продуктивного раствора 502 выщелачивания. Не содержащий кобальт и марганец рафинат 506 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки. Полученный в результате поток 507 кобальта и марганца направляют для дальнейшей обработки. Контур 500 извлечения кобальта/марганца дополнительно содержит контур 508 экстракции марганца растворителем для разделения кобальта и марганца. Полученный в результате поток 510, содержащий кобальт, направляют в ступень 512 кристаллизации кобальта для извлечения кобальтового продукта 514. Полученный в результате поток 516, содержащий марганец, направляют в ступень 518 кристаллизации марганца для извлечения марганцевого продукта 520.

#### Контур экстракции кобальта и марганца растворителем

[00164] Подробный вид контура 504 экстракции кобальта и марганца растворителем показан на фиг. 6, причем ссылочные позиции, подобные ссылочным позициям на фиг. 5, обозначают аналогичные элементы. Контур 504 экстракции кобальта и марганца растворителем содержит ступень 602 экстракции, ступень 604 скрубберной очистки и ступень 606 отгонки для избирательного извлечения кобальта/марганца из продуктивного раствора 502 выщелачивания с получением подвергнутого отгонке раствора 608 кобальта и марганца после выщелачивания. Не содержащий кобальт и марганец рафинат 506 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00165] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень

экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[00166] В одном варианте осуществления, если фаза экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

[00167] В одном варианте осуществления, если ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00168] В варианте осуществления, показанном на фиг. 6, ступень 602 экстракции содержит четыре смесителя-отстойника для экстракции растворителем, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Продуктивный раствор 502 выщелачивания направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с экстрагентом 610 кобальта и марганца для избирательной экстракции кобальта/марганца из продуктивного раствора 502 выщелачивания.

[00169] В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент кобальта и марганца выбран из органического экстрагента на основе фосфиновой кислоты, органического экстрагента на основе фосфоновой кислоты и органического экстрагента на основе ортофосфорной кислоты. Еще более предпочтительно экстрагент кобальта и марганца выбран из Суанех272, Ionquest 801 (PC88A) и D2ЕНРА.

[00170] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 4 ниже:



[00171] Продуктивный раствор 502 выщелачивания и экстрагент 610 кобальта и марганца вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 612 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого pH за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00172] Кобальт и марганец избирательно извлекают из продуктивного раствора 502 выщелачивания, и не содержащий кобальт и марганец рафинат 506 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00173] Насыщенный экстрагент 614 направляют в ступень 604 скрубберной очистки. В ступени 604 скрубберной очистки насыщенный экстрагент 614 вводят в

контакт с частью промывного раствора 616. Кобальт/марганец в промывном растворе 616 преимущественно насыщают насыщенный экстрагент 614 и вытесняют некоторые примесные элементы, которыми насыщается насыщенный экстрагент 614 в ступени 602 экстракции.

[00174] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00175] В варианте осуществления, показанном на фиг. 6, ступень 604 скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00176] Водная фаза из ступени 604 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 618 из ступени 604 скрубберной очистки перемещается в ступень 606 отгонки. В ступени 606 отгонки насыщенный экстрагент 618 вводят в контакт с кислым раствором 620 для отгонки для вытеснения большей части ионов кобальта/марганца в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 1) в водную фазу с получением подвергнутого отгонке раствора 608 кобальта и марганца после выщелачивания. Достаточное количество воды 622 добавляют в ступень 606 отгонки для предотвращения кристаллизации солей в подвергнутом отгонке растворе 608 кобальта и марганца после выщелачивания.

[00177] Подвергнутый отгонке раствор 608 кобальта и марганца после выщелачивания направляют в контур 508 экстракции марганца растворителем.

[00178] В одном варианте осуществления ступень отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00179] В одном варианте осуществления, если ступень отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00180] Органическую фазу 624, выходящую из ступени 606 отгонки, возвращают в ступень 602 экстракции, где она снова насыщается кобальтом/марганцем. Таким образом органическая фаза 624 удерживается в замкнутом контуре в контуре 504 экстракции кобальта/марганца растворителем. Подвергнутый отгонке раствор 608 кобальта и марганца после выщелачивания направляют в контур 508 экстракции марганца растворителем.

Условия работы контура экстракции кобальта/марганца растворителем

[00181] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент кобальта и марганца разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая

концентрация находится в диапазоне от 15 об.% до 35 об.%. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента кобальта и марганца применяется для регулирования вязкости.

[00182] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент кобальта и марганца разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00183] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 3,1:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания кобальта/марганца в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения кобальтом/марганцем органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т. е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00184] Предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции находится в диапазоне от 4,2 до 5. Более предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции составляет 4,8.

[00185] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента кобальта и марганца и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 30:1 до 70:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00186] В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки содержит серную кислоту.

[00187] В одном варианте настоящего изобретения насыщенный экстрагент вводят в контакт с достаточным количеством кислого раствора для отгонки для достижения целевого рН в подвергнутом отгонке растворе кобальта и марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевой рН составляет меньше 3.

[00188] В одном варианте настоящего изобретения воду добавляют в ступень отгонки для достижения целевой концентрации кобальта в подвергнутом отгонке растворе кобальта и марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 80 г/л до 140 г/л.

Контур экстракции марганца растворителем

[00189] Подробный вид контура 508 экстракции марганца показан на фиг. 7,

причем ссылочные позиции, подобные ссылочным позициям на фиг. 5 и 6, обозначают аналогичные элементы. Контур 508 экстракции марганца содержит ступень 720 предварительного насыщения, ступень 722 экстракции, ступень 724 скрубберной очистки и ступень 726 отгонки для избирательного извлечения марганца из подвергнутого отгонке раствора 608 кобальта и марганца после выщелачивания с получением подвергнутого отгонке раствора 730 марганца после выщелачивания и рафината 732 кобальта.

[00190] Подвергнутый отгонке раствор 608 кобальта и марганца после выщелачивания направляют в ступень 722 экстракции, где его вводят в контакт с предварительно насыщенной органической фазой 734 из ступени 720 предварительного насыщения. Предполагается, что предварительно насыщенная органическая фаза 734 может дополняться свежим потоком экстрагента марганца (не показан) или быть заменена им.

[00191] В ступени 720 предварительного насыщения подвергнутую отгонке органическую фазу 736 из ступени 726 отгонки марганца (описанной ниже) вводят в контакт с фильтратом 740 кобальта из фильтра 742 кобальта (описан ниже). Предусматривается, что контур 508 экстракции марганца может работать без ступени 720 предварительного насыщения. В таком варианте осуществления свежий экстрагент марганца вводят в ступень 722 экстракции. Было обнаружено, что применение ступени 720 предварительного насыщения исключает необходимость во введении аммиака в контур экстракции марганца растворителем.

[00192] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[00193] В одном варианте осуществления, если фаза экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

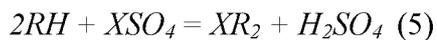
[00194] В одном варианте осуществления, если ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00195] В варианте осуществления, показанном на фиг. 7, ступень 720 предварительного насыщения содержит три смесителя-отстойника, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один

или более смесителей-отстойников. Фильтрат 740 кобальта направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с подвергнутой отгонке органической фазой 736 для избирательной экстракции ионов кобальта из фильтрата 740 кобальта.

[00196] В предпочтительном варианте настоящего изобретения подвергнутая отгонке органическая фаза 736 из ступени 726 отгонки марганца содержит органический экстрагент на основе ортофосфорной кислоты. Еще более предпочтительно подвергнутая отгонке органическая фаза 736 представляет собой ди-(2-этилгексил)ортофосфорную кислоту (D2EHPA).

[00197] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 5 ниже:



[00198] Фильтрат 740 кобальта и подвергнутую отгонке органическую фазу 736 вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 534 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников с фиксированным расходом для поддержания целевого рН за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00199] Расход фильтрата 740 кобальта, направленного в ступень 720 предварительного насыщения, регулируют для достижения целевого насыщения кобальтом в подвергнутой отгонке органической фазе 736. Предпочтительно целевое насыщение кобальтом является таким, что мольное количество насыщенных ионов кобальта по существу эквивалентно мольному количеству ионов марганца в подвергнутом отгонке растворе 608 кобальта и марганца после выщелачивания. Предпочтительное соотношение кобальта и марганца находится в диапазоне от 1:1 до 1,1:1. Таким образом, целевое насыщение зависит от содержания марганца в подвергнутом отгонке растворе 608 кобальта и марганца после выщелачивания. Если произошло недостаточное насыщение кобальтом, то необходимо ввести аммиак в ступень экстракции для экстракции всего марганца.

[00200] Предварительно насыщенный рафинат 510 по-прежнему содержит кобальт и, таким образом, он может быть направлен в ступень 602 экстракции контура 504 экстракции кобальта и марганца растворителем.

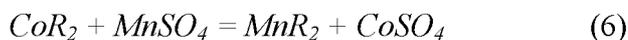
[00201] Предварительно насыщенную органическую фазу 734 направляют в ступень 722 экстракции, где ее вводят в контакт с подвергнутым отгонке раствором 608 кобальта и марганца после выщелачивания.

[00202] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень экстракции содержит два или более

смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[00203] В одном варианте осуществления, если фаза экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

[00204] В одном варианте осуществления, если ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке. В варианте осуществления, показанном на фиг. 7, ступень 722 экстракции содержит три смесителя-отстойника для экстракции растворителем, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Подвергнутый отгонке раствор 608 кобальта и марганца после выщелачивания направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с предварительно насыщенной органической фазой 734 для избирательной экстракции марганца из подвергнутого отгонке раствора 608 кобальта и марганца после выщелачивания. Ионы марганца преимущественно насыщают предварительно насыщенную органическую фазу 734, вытесняя ионы кобальта согласно реакции, представленной в уравнении 6:



[00205] Подвергнутый отгонке раствор 608 кобальта и марганца после выщелачивания и предварительно насыщенную органическую фазу 734 вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 744 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого pH за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00206] Марганец избирательно извлекают из подвергнутого отгонке раствора 608 кобальта и марганца после выщелачивания с получением насыщенной органической фазы 746. Не содержащий марганец рафинат 510 направляют в ступень 512 кристаллизации кобальта.

[00207] Насыщенную органическую фазу 746 направляют в ступень 724 скрубберной очистки. В ступени 724 скрубберной очистки марганцевую органическую фазу 736 вводят в контакт с частью промывного раствора 748. Марганец в промывном растворе 748 преимущественно насыщает насыщенную органическую фазу 746 и вытесняет кобальт, насыщающий насыщенную органическую фазу 746, согласно реакции,

приведенной в уравнении 6.

[00208] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00209] В варианте осуществления, показанном на фиг. 7, ступень 724 скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00210] Водная фаза из ступени 724 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 750 из ступени 724 скрубберной очистки перемещается в ступень 726 отгонки. В ступени 726 отгонки насыщенный экстрагент 750 вводят в контакт с кислым раствором 752 для отгонки для вытеснения большей части ионов марганца в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 4) в водную фазу с получением подвергнутого отгонке раствора 730 марганца после выщелачивания. Достаточное количество воды 754 добавляют в ступень 726 отгонки для предотвращения кристаллизации солей в подвергнутом отгонке растворе 730 марганца после выщелачивания.

[00211] В одном варианте осуществления ступень отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00212] В одном варианте осуществления, если ступень отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00213] Органическую фазу 736, выходящую из ступени 726 отгонки, возвращают в ступень 720 предварительного насыщения. Таким образом органическая фаза 736 удерживается в замкнутом контуре в контуре 704 экстракции марганца растворителем. Подвергнутый отгонке раствор 730 марганца после выщелачивания направляют в ступень 518 кристаллизации марганца.

[00214] Подвергнутый отгонке раствор 730 марганца после выщелачивания из ступени 726 отгонки направляют в ступень 518 кристаллизации марганца. В ступени 518 кристаллизации марганца воду удаляют из подвергнутого отгонке раствора 730 марганца после выщелачивания для обеспечения кристаллизации  $MnSO_4 \cdot H_2O$  в суспензии 756.

[00215] В одном варианте настоящего изобретения ступень кристаллизации марганца содержит установку кристаллизации. Предпочтительно установка кристаллизации представляет собой испарительный кристаллизатор.

[00216] Суспензию 756 из ступени 518 кристаллизации марганца подают в ступень 758 фильтрации. В ступени 758 фильтрации твердые вещества 520 сульфата марганца

отделяют от фильтрата. Вода 760 применяется в ступени 758 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации извлечения марганца. Фильтрат возвращают обратно в ступень 518 кристаллизации марганца для максимизации извлечения марганца. Часть фильтрата также может быть возвращена для использования в ступени 724 скрубберной очистки марганца.

[00217] Рафинат 510 кобальта из ступени 722 экстракции направляют в ступень 512 кристаллизации кобальта. В ступени 512 кристаллизации кобальта воду удаляют из рафината 510 кобальта для обеспечения кристаллизации  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в суспензии 762.

[00218] В одном варианте настоящего изобретения ступень 512 кристаллизации кобальта содержит установку кристаллизации. Предпочтительно установка кристаллизации представляет собой испарительный кристаллизатор.

[00219] Суспензию 762 из ступени 512 кристаллизации кобальта подают в ступень 742 фильтрации. В ступени 742 фильтрации твердые вещества 514 сульфата кобальта отделяют от фильтрата. Вода 764 применяется в ступени 742 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации извлечения кобальта. Фильтрат возвращают обратно в ступень 512 кристаллизации кобальта для максимизации извлечения кобальта. Часть фильтрата возвращают для применения в ступени 720 предварительного насыщения.

Условия работы контура экстракции марганца растворителем

[00220] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент марганца разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 15 об.% до 35 об.%. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента марганца применяется для регулирования вязкости.

[00221] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент марганца разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00222] Предпочтительно целевой pH ступени предварительного насыщения находится в диапазоне от 4,5 до 12. Более предпочтительно целевой pH ступени предварительного насыщения составляет 4,8.

[00223] Предпочтительно насыщение кобальтом в предварительно насыщенной органической фазе составляет по меньшей мере 10 г/л. Предпочтительно насыщение кобальтом в предварительно насыщенной органической фазе составляет по меньшей мере 11 г/л. Предпочтительно насыщение кобальтом в предварительно насыщенной органической фазе составляет по меньшей мере 12 г/л. Предпочтительно насыщение

кобальтом в предварительно насыщенной органической фазе составляет по меньшей мере 13 г/л. Предпочтительно насыщение кобальтом в предварительно насыщенной органической фазе составляет по меньшей мере 13,5 г/л. Предпочтительно насыщение кобальтом в предварительно насыщенной органической фазе составляет приблизительно 13,8 г/л.

[00224] В одном варианте настоящего изобретения предварительно насыщенную органическую фазу разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 15 об.% до 35 об.%. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента марганца применяется для регулирования вязкости.

[00225] В вариантах настоящего изобретения, если предварительно насыщенную органическую фазу разбавляют с помощью разбавителя, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00226] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 1,65:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания марганца в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения марганцем органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т.е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00227] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента марганца и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 30:1 до 70:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00228] В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки содержит серную кислоту.

[00229] В одном варианте настоящего изобретения насыщенный экстрагент вводят в контакт с достаточным количеством кислого раствора для отгонки для достижения целевого pH в подвергнутом отгонке растворе марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевой pH составляет меньше 3.

[00230] В одном варианте настоящего изобретения воду добавляют в ступень

отгонки для достижения целевой концентрации марганца в подвергнутом отгонке растворе марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 100 г/л до 220 г/л.

Последовательные контуры экстракции марганца и кобальта растворителем

[00231] Как описано выше, кобальт и марганец могут быть совместно экстрагированы из продуктивного раствора выщелачивания на одном этапе экстракции растворителем. На фиг. 7а показан альтернативный вариант настоящего изобретения, в которой марганец и кобальт последовательно извлекают из продуктивного раствора выщелачивания на отдельных этапах экстракции растворителем. Ссылочные позиции, подобные ссылочным позициям на фиг. 5 и 6, обозначают аналогичные элементы. В этом варианте осуществления продуктивный раствор 502 выщелачивания из контура 400 экстракции алюминия растворителем направляют в контур 766 извлечения марганца для извлечения марганца из продуктивного раствора 502 выщелачивания. Не содержащий марганец рафинат 767 направляют в контур 768 извлечения кобальта для извлечения кобальта из продуктивного раствора выщелачивания. Не содержащий кобальт и марганец рафинат 506 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00232] Контур 766 экстракции марганца растворителем содержит ступень 769 экстракции, ступень 770 скрубберной очистки и ступень 771 отгонки для избирательного извлечения марганца из продуктивного раствора 502 выщелачивания с получением подвергнутого отгонке раствора 772 марганца после выщелачивания. Не содержащий марганец рафинат 767 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00233] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень 769 экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень 769 экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень 769 экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[00234] В одном варианте осуществления, если фаза 769 экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

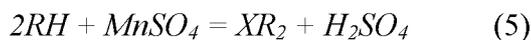
[00235] В одном варианте осуществления, если ступень 769 экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00236] В варианте осуществления, показанном на фиг. 7а, ступень 769 экстракции содержит пять смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных

последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Продуктивный раствор 502 выщелачивания направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с экстрагентом 773 марганца для избирательной экстракции марганца из продуктивного раствора 502 выщелачивания.

[00237] В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент 773 марганца представляет собой органический экстрагент на основе ортофосфорной кислоты. Еще более предпочтительно экстрагент марганца представляет собой ди-(2-этилгексил)ортофосфорную кислоту (D2ЕНРА).

[00238] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 5 ниже:



[00239] Продуктивный раствор 502 выщелачивания и экстрагент 773 марганца вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 774 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого рН за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00240] Марганец избирательно извлекают из продуктивного раствора 502 выщелачивания, и не содержащий марганец рафинат 767 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00241] Насыщенный экстрагент 775 направляют в ступень 770 скрубберной очистки. В ступени 770 скрубберной очистки насыщенный экстрагент 775 вводят в контакт с частью промывного раствора 776. Марганец в промывном растворе 776 преимущественно насыщает насыщенный экстрагент 775 и вытесняет некоторые примесные элементы, которыми насыщается насыщенный экстрагент 775 в ступени 769 экстракции.

[00242] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00243] В варианте осуществления, показанном на фиг. 7а, ступень 770 скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00244] Водная фаза из ступени 770 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 777 из ступени 770 скрубберной очистки перемещается в ступень 771 отгонки. В ступени 771 отгонки насыщенный экстрагент 777 вводят в контакт с кислым раствором 778 для отгонки для вытеснения большей части ионов марганца в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 5) в водную фазу с получением

подвергнутого отгонке раствора 772 марганца после выщелачивания. Достаточное количество воды 779 добавляют в ступень 771 отгонки для предотвращения кристаллизации солей в подвергнутом отгонке растворе 772 марганца после выщелачивания.

[00245] Подвергнутый отгонке раствор 772 марганца после выщелачивания направляют в ступень 780 кристаллизации марганца.

[00246] В одном варианте осуществления ступень 771 отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень 771 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00247] В одном варианте осуществления, если ступень 771 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00248] Органическую фазу 773, выходящую из ступени 771 отгонки, возвращают в ступень 769 экстракции, где она снова насыщается марганцем. Таким образом органическая фаза 781 удерживается в замкнутом контуре в контуре 766 экстракции марганца растворителем.

[00249] Подвергнутый отгонке раствор 772 марганца после выщелачивания из ступени 771 отгонки направляют в ступень 780 кристаллизации марганца. В ступени 780 кристаллизации марганца воду удаляют из подвергнутого отгонке раствора 772 марганца после выщелачивания для обеспечения кристаллизации  $MnSO_4 \cdot H_2O$  в суспензии 782.

[00250] В одном варианте настоящего изобретения ступень кристаллизации марганца содержит установку кристаллизации. Предпочтительно установка кристаллизации представляет собой испарительный кристаллизатор.

[00251] Суспензию 782 из ступени 780 кристаллизации марганца подают в ступень 783 фильтрации. В ступени 783 фильтрации твердые вещества 784 сульфата марганца отделяют от фильтрата. Вода 785 применяется в ступени 783 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации извлечения марганца. Фильтрат возвращают обратно в ступень 771 отгонки или ступень 780 кристаллизации марганца для дополнения используемой воды и максимизации извлечения марганца. Часть фильтрата также может быть возвращена для использования в ступени 769 скрубберной очистки марганца.

[00252] Контур 768 экстракции кобальта растворителем содержит ступень 785 экстракции, ступень 786 скрубберной очистки и ступень 787 отгонки для избирательного извлечения кобальта из не содержащего марганец рафината 767 с получением подвергнутого отгонке раствора 788 кобальта после выщелачивания. Не содержащий кобальт рафинат 506 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00253] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень 785 экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень 785 экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Еще более предпочтительно ступень 785 экстракции содержит три или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем.

[00254] В одном варианте осуществления, если фаза 785 экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем расположены последовательно.

[00255] В одном варианте осуществления, если ступень 785 экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00256] В варианте осуществления, показанном на фиг. 7а, ступень 785 экстракции содержит четыре смесителя-отстойника для экстракции растворителем, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Не содержащий марганец рафинат 767 направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с экстрагентом 789 кобальта для избирательной экстракции кобальта из не содержащего марганец рафината 767.

[00257] В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент 789 кобальта представляет собой органический экстрагент. Более предпочтительно экстрагент 789 кобальта представляет собой органический экстрагент на основе фосфиновой кислоты. Еще более предпочтительно экстрагент кобальта 789 представляет собой Суанех272.

[00258] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 3 ниже:



[00259] Не содержащий марганец рафинат 767 и экстрагент 789 кобальта вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 790 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого рН за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00260] Кобальт избирательно извлекают из не содержащего марганец рафината 767, и не содержащий кобальт рафинат 767 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00261] Насыщенный экстрагент 791 направляют в ступень 786 скрубберной очистки. В ступени 786 скрубберной очистки насыщенный экстрагент 791 вводят в

контакт с частью промывного раствора 792. Промывной раствор 792 вытесняет некоторые примесные элементы, которыми насыщается насыщенный экстрагент 791 в ступени 785 экстракции.

[00262] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00263] В варианте осуществления, показанном на фиг. 7а, ступень 786 скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00264] Водная фаза из ступени 786 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 793 из ступени 786 скрубберной очистки перемещается в ступень 787 отгонки. В ступени 787 отгонки насыщенный экстрагент 793 вводят в контакт с кислым раствором 794 для отгонки для вытеснения большей части ионов кобальта в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 3) в водную фазу с получением подвергнутого отгонке раствора 788 кобальта после выщелачивания. Достаточное количество воды 795 добавляют в ступень 787 отгонки для предотвращения кристаллизации солей в подвергнутом отгонке растворе 788 кобальта после выщелачивания.

[00265] Подвергнутый отгонке раствор 788 кобальта после выщелачивания направляют в ступень 796 кристаллизации кобальта.

[00266] В одном варианте осуществления ступень 787 отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень 787 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00267] В одном варианте осуществления, если ступень 787 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00268] Органическую фазу 789, выходящую из ступени 787 отгонки, возвращают в ступень 785 экстракции, где она снова насыщается кобальтом. Таким образом органическая фаза 789 удерживается в замкнутом контуре в контуре 768 экстракции кобальта растворителем.

[00269] Подвергнутый отгонке раствор 788 кобальта после выщелачивания из ступени 787 отгонки направляют в ступень 796 кристаллизации кобальта. В ступени 796 кристаллизации кобальта воду удаляют из подвергнутого отгонке раствора 788 кобальта после выщелачивания для обеспечения кристаллизации  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в суспензии 798.

[00270] В одном варианте настоящего изобретения ступень 796 кристаллизации кобальта содержит установку кристаллизации. Предпочтительно установка

кристаллизации представляет собой испарительный кристаллизатор.

[00271] Суспензию 798 из ступени 796 кристаллизации кобальта подают в ступень 799 фильтрации. В ступени 799 фильтрации твердые вещества 7701 сульфата кобальта отделяют от фильтрата. Вода применяется в ступени 799 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации извлечения кобальта. Фильтрат возвращают обратно в ступень 796 кристаллизации кобальта для максимизации извлечения кобальта. Часть фильтрата также может быть возвращена для использования в ступени 785 скрубберной очистки кобальта или возвращена выше по потоку от контура экстракции кобальта растворителем.

Условия работы контура экстракции марганца растворителем

[00272] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент марганца разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 15 об.% до 35 об.%. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента марганца применяется для регулирования вязкости.

[00273] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент марганца разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046. Альтернативно могут применяться другие разбавители, известные специалистам в данной области техники, например, Exsol D80.

[00274] Предпочтительно целевой pH продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции находится в диапазоне от 3 до 4,5. Более предпочтительно целевой pH продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции составляет 3,5.

[00275] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 1,65:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания марганца в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения марганцем органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т.е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00276] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента марганца и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 30:1 до 70:1 (соотношение органической и водной фаз) по

объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00277] В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки содержит серную кислоту.

[00278] В одном варианте настоящего изобретения насыщенный экстрагент вводят в контакт с достаточным количеством кислого раствора для отгонки для достижения целевого рН в подвергнутом отгонке растворе марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевой рН составляет меньше 3.

[00279] В одном варианте настоящего изобретения воду добавляют в ступень отгонки для достижения целевой концентрации марганца в подвергнутом отгонке растворе марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 100 г/л до 220 г/л.

Условия работы контура экстракции кобальта растворителем

[00280] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент кобальта разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 15 об.% до 35 об.%. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 30 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента кобальта применяется для регулирования вязкости.

[00281] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент кобальта разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00282] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 3,1:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания кобальта/марганца в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения кобальтом/марганцем органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т. е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00283] Предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции находится в диапазоне от 4,2 до 5. Более предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции составляет 4,8.

[00284] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента кобальта и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1

(соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 30:1 до 70:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00285] В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки содержит серную кислоту.

[00286] В одном варианте настоящего изобретения насыщенный экстрагент вводят в контакт с достаточным количеством кислого раствора для отгонки для достижения целевого pH в подвергнутом отгонке растворе кобальта после выщелачивания. Предпочтительно целевой pH составляет меньше 3.

[00287] В одном варианте настоящего изобретения воду добавляют в ступень отгонки для достижения целевой концентрации кобальта в подвергнутом отгонке растворе кобальта после выщелачивания. Предпочтительно целевая концентрация находится в диапазоне от 80 г/л до 140 г/л.

Контур экстракции никеля растворителем

[00288] После этапа разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка, и предпочтительно после этапов экстракции меди, алюминия и кобальта/марганца продуктивный раствор выщелачивания подают в контур экстракции никеля растворителем для извлечения никеля. На фиг. 8 показана технологическая схема контура 800 экстракции никеля растворителем в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Продуктивный раствор 802 выщелачивания из контура экстракции кобальта/марганца растворителем направляют в контур 800 экстракции никеля растворителем. В варианте осуществления, показанном на фиг. 8, контур 800 экстракции никеля растворителем содержит ступень 804 экстракции, ступень 806 скрубберной очистки и ступень 808 отгонки для избирательного извлечения никеля из продуктивного раствора 802 выщелачивания с получением подвергнутого отгонке раствора 810 никеля после выщелачивания. Не содержащий никель рафинат 812, на этом этапе по существу не содержащий другие металлы, направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00289] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень экстракции содержит один или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем. Более предпочтительно ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных последовательно.

[00290] В одном варианте осуществления, если ступень экстракции содержит два или более смесителей-отстойников для экстракции растворителем, расположенных

последовательно, смесители-отстойники работают в противотоке.

[00291] В варианте осуществления, показанном на фиг. 8, ступень 804 экстракции содержит три смесителя-отстойника для экстракции растворителем, расположенных последовательно. Авторами изобретения предусматривается, что может применяться один или более смесителей-отстойников. Продуктивный раствор 802 выщелачивания направляют в первый смеситель-отстойник, где его вводят в контакт с экстрагентом 814 никеля для избирательной экстракции никеля из продуктивного раствора 802 выщелачивания.

[00292] В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент никеля представляет собой органический экстрагент. Более предпочтительно экстрагент никеля представляет собой оксим. Еще более предпочтительно экстрагент никеля представляет собой LIX84I. Альтернативно экстрагент никеля представляет собой карбоксильную кислоту, такую как Versatic 10.

[00293] Общая реакция экстракции представлена в уравнении 7 ниже:



[00294] Продуктивный раствор 802 выщелачивания и экстрагент 814 никеля вводят в контакт в противотоке для максимизации эффективности экстракции. Аммиачный раствор 816 дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого рН за счет нейтрализации серной кислоты посредством реакции, представленной в уравнении 2.

[00295] Никель избирательно извлекают из продуктивного раствора 802 выщелачивания, и не содержащий никель рафинат 812 направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00296] Насыщенный экстрагент 818 направляют в ступень 806 скрубберной очистки. В ступени 806 скрубберной очистки насыщенный экстрагент 818 никеля вводят в контакт с частью промывного раствора 820, который содержит ионы никель. Ионы никеля в промывном растворе 820 преимущественно насыщают насыщенный экстрагент 818 и вытесняют примесные элементы, которыми насыщается насыщенный экстрагент 318 в ступени 804 экстракции.

[00297] В одном варианте осуществления настоящего изобретения ступень скрубберной очистки содержит один или более смесителей-отстойников.

[00298] В варианте осуществления, показанном на фиг. 8, ступень скрубберной очистки содержит один смеситель-отстойник.

[00299] Водная фаза из ступени 806 скрубберной очистки направляют назад в первый смеситель-отстойник для экстракции. Насыщенный экстрагент 822 из ступени 806

скрубберной очистки перемещается в ступень 808 отгонки. В ступени 808 отгонки насыщенный экстрагент 820 вводят в контакт с кислым раствором 824 для отгонки для вытеснения большей части ионов никеля в органической фазе (в противоположность реакции экстракции, подробно описанной в уравнении 7) в водную фазу с получением подвергнутого отгонке раствора 810 никеля после выщелачивания. Достаточное количество воды 825 добавляют в ступень 808 отгонки для предотвращения кристаллизации солей в подвергнутом отгонке растворе 810 никеля после выщелачивания.

[00300] В одном варианте осуществления ступень 808 отгонки содержит один или более смесителей-отстойников. Предпочтительно ступень 808 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников.

[00301] В одном варианте осуществления, если ступень 808 отгонки содержит два или более смесителей-отстойников, два или более смесителей-отстойников расположены последовательно.

[00302] Органическую фазу 826, выходящая из ступени 808 отгонки, возвращают в ступень 804 экстракции, где она снова насыщается никелем. Таким образом органическая фаза 826 удерживается в замкнутом контуре в контуре 800 экстракции никеля растворителем.

[00303] Подвергнутый отгонке раствор 810 никеля после выщелачивания из ступени 808 отгонки направляют в ступень 828 кристаллизации никеля.

[00304] В ступени 828 кристаллизации никеля воду удаляют из подвергнутого отгонке раствора 810 никеля после выщелачивания для обеспечения кристаллизации  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в суспензии 830.

[00305] В одном варианте настоящего изобретения ступень 828 кристаллизации никеля содержит установку кристаллизации. Предпочтительно установка кристаллизации представляет собой испарительный кристаллизатор.

[00306] Суспензию 830 из ступени 828 кристаллизации никеля подают в ступень 832 фильтрации. В ступени 832 фильтрации твердые вещества 834 сульфата никеля отделяют от фильтрата. Вода 840 применяется в ступени 832 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации извлечения никеля. Фильтрат возвращают обратно в ступень 828 кристаллизации никеля для максимизации извлечения никеля. Часть 836 возвращают для применения в ступени 806 скрубберной очистки. Твердые вещества 834 сульфата никеля транспортируют в склад для продукта сульфата никеля.

Условия работы контура экстракции никеля растворителем

[00307] В одном варианте настоящего изобретения экстрагент никеля разбавляют до целевой концентрации с помощью разбавителя. Предпочтительно целевая

концентрация находится в диапазоне от 5 об.% до 35 об.%. Более предпочтительно целевая концентрация составляет приблизительно 10 об.%. Как будет понятно специалисту в данной области техники, разбавление экстрагента никеля применяется для регулирования вязкости.

[00308] В вариантах настоящего изобретения, если экстрагент никеля разбавляют разбавителем, разбавитель представляет собой Shellsol2046.

[00309] В предпочтительном варианте настоящего изобретения соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции составляет 3,55:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, соотношение органической и водной фаз в ступени экстракции зависит от содержания никеля в продуктивном растворе выщелачивания, а также от насыщения никелем органической фазы. Одним из способов вычисления равновесной концентрации экстрагента является использование материального баланса, т. е. он равен разности между общей (аналитической) концентрацией экстрагента и суммой всех сольватированных веществ в растворимой фазе.

[00310] Предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции составляет по меньшей мере 6,4. Более предпочтительно целевой рН продуктивного раствора выщелачивания в ступени экстракции находится в диапазоне от 5 до 7.

[00311] В одном варианте настоящего изобретения соотношение насыщенного экстрагента никеля и промывного раствора находится в диапазоне от 20:1 до 100:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Предпочтительно соотношение находится в диапазоне от 30:1 до 70:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему. Более предпочтительно соотношение составляет приблизительно 50:1 (соотношение органической и водной фаз) по объему.

[00312] В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки содержит серную кислоту.

[00313] В одном варианте настоящего изобретения насыщенный экстрагент вводят в контакт с достаточным количеством кислого раствора для отгонки для достижения целевого рН в подвергнутом отгонке растворе марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевой рН составляет меньше 4.

[00314] В одном варианте настоящего изобретения воду добавляют в ступень отгонки для достижения целевой концентрации никеля в подвергнутом отгонке растворе марганца после выщелачивания. Предпочтительно целевая концентрация составляет 50 г/л и 120 г/л.

Контур извлечения лития

[00315] После этапа разделения продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка, и предпочтительно после этапов экстракции меди, алюминия, кобальта/марганца и никеля продуктивный раствор выщелачивания подают в контур извлечения лития для извлечения лития. На фиг. 9 показана технологическая схема контура 900 экстракции лития растворителем в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Продуктивный раствор 902 выщелачивания из контура экстракции никеля растворителем направляют в контур 900 экстракции лития растворителем. В варианте осуществления, показанном на фиг. 9, контур 900 экстракции лития растворителем содержит ступень 904 испарения, ступень 906 осаждения и ступень 908 фильтрации для избирательного извлечения лития из продуктивного раствора 902 выщелачивания с получением твердого лития 910. Не содержащий литий фильтрат 912, на этом этапе по существу не содержащий металлы, направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00316] Продуктивный раствор 902 выщелачивания направляют в ступень 904 испарения, где воду удаляют из продуктивного раствора 902 выщелачивания с получением концентрированного раствора 914 лития после выщелачивания. Удаление воды предназначено для максимизации концентрации лития в концентрированном растворе 914 лития после выщелачивания до уровня лишь немного ниже предела растворимости солей в концентрированном растворе 914 лития после выщелачивания.

[00317] В одном варианте настоящего изобретения ступень 904 испарения содержит испарительную установку. Предпочтительно испарительная установка представляет собой испаритель с падающей пленкой. Энергия вводится за счет использования пара в непрямом теплообменнике. Испарение осуществляют при высокой температуре и умеренном вакууме, чтобы способствовать эффективному удалению воды.

[00318] Концентрированный раствор 914 лития после выщелачивания направляют в ступень 906 осаждения, где его вводят в контакт с карбонатом 916 аммония для осаждения карбоната лития в суспензии 918 карбоната лития. Осаждение карбоната лития происходит в соответствии с реакцией в уравнении 8.



[00319] Предпочтительно ступень осаждения содержит один или более реакционных сосудов.

[00320] Предпочтительно суспензия 918 карбоната лития поддерживается при повышенной температуре. Авторы изобретения обнаружили, что за счет осуществления этапа осаждения при повышенных температурах эффективность осаждения максимизируется за счет использования обратного профиля температуры-растворимости

карбоната лития.

[00321] Суспензию 918 карбоната лития подают в ступень 908 фильтрации для отделения твердого карбоната 910 лития от суспензии 918 карбоната лития.

[00322] Предпочтительно ступень фильтрации содержит устройство для разделения твердой и жидкой фазы. Более предпочтительно устройство для разделения твердой и жидкой фазы представляет собой центрифугу.

[00323] Свежая вода 920 применяется в ступени 908 фильтрации для смыва осадка и максимизации удаления захваченного раствора после выщелачивания в фильтрационном осадке. Не содержащий литий фильтрат 912, содержащий аммиак, направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

[00324] Ступень 906 осаждения и ступень 908 фильтрации применяют для избирательного извлечения лития из продуктивного раствора 902 выщелачивания с получением твердого лития 910. Не содержащий литий фильтрат 912, на этом этапе по существу не содержащий металлы, направляют в сборный бак для дальнейшей обработки.

Условия работы контура извлечения лития

[00325] В предпочтительном варианте настоящего изобретения концентрация лития в концентрированном растворе лития после выщелачивания установлена равной 300 г/л  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

[00326] Предпочтительно суспензию карбоната лития поддерживают при температуре по меньшей мере 90 °C.

Альтернативные средства извлечения лития

[00327] Предусматривается, что могут применяться другие средства для извлечения лития. Подходящие средства, доступные для специалистов в данной области техники, включают осаждение других литийсодержащих соединений, экстракцию растворителем, ионный обмен и электролиз.

Экстракция лития растворителем

[00328] Если для извлечения лития применяется экстракция растворителем, продуктивный раствор выщелачивания может быть введен в контакт с экстрагентом лития для извлечения лития. Предусматривается, что контур экстракции лития содержит ступень экстракции, ступень скрубберной очистки и ступень отгонки для избирательного извлечения лития из продуктивного раствора выщелачивания с получением подвергнутого отгонке раствора лития после выщелачивания.

[00329] В одном варианте настоящего изобретения продуктивный раствор выщелачивания подвергают этапу удаления примесей перед этапом экстракции лития растворителем. Предусматривается, что продуктивный раствор выщелачивания может

содержать такие примеси, как Ca, Mg, K, Na, и возможно другие щелочные металлы и щелочноземельные металлы. Эти примеси предпочтительно удаляют для предотвращения насыщения ими экстрагента лития. В одном варианте настоящего изобретения продуктивный раствор выщелачивания подвергают этапу ионного обмена для удаления многовалентных ионов из продуктивного раствора выщелачивания. Специалистам в данной области техники известен ряд подходящих ионообменных смол, включая смолу Dowex G26. Альтернативно эти примеси могут быть выделены в осадок из продуктивного раствора выщелачивания.

[00330] Предусматривается, что для извлечения лития из продуктивного раствора выщелачивания доступен ряд коммерчески доступных экстрагентов. В предпочтительном варианте настоящего изобретения экстрагент лития представляет собой органический экстрагент. В одном варианте осуществления экстрагент лития содержит органический экстрагент на основе фосфора. Предпочтительно экстрагент лития выбран из Суапех 936, Суапех 923 и Суапех 926. В одном варианте осуществления экстрагент лития содержит оксим. Предпочтительно оксим выбран из LIX 54, Mextral 54-100 и LIX 55. В одном варианте осуществления экстрагент лития содержит смесь из двух или более органических экстрагентов на основе фосфора и экстрагентов на основе оксима.

[00331] Аммиачный раствор дозированно подают в каждый из смесителей-отстойников для поддержания целевого рН. Предпочтительно целевой рН составляет выше 9. Еще более предпочтительно целевой рН составляет от 9 до 11.

[00332] Предпочтительно ступень отгонки предусматривает контакт насыщенного органического экстрагента с кислым раствором для отгонки. В одном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки содержит серную кислоту. В альтернативном варианте настоящего изобретения кислый раствор для отгонки представляет собой соляную кислоту. Применение соляной кислоты приводит к получению подвергнутому отгонке раствору хлорида лития после выщелачивания. Предусматривается, что LiCl может быть кристаллизован из этого подвергнутого отгонке раствора после выщелачивания.

[00333] Могут применяться другие известные процессы извлечения лития из раствора выщелачивания посредством процессов экстракции растворителем, известные специалистам в данной области техники, без отступления от объема настоящего изобретения.

Ионный обмен с участием ионов лития

[00334] Если для извлечения лития из продуктивного раствора выщелачивания применяется ионный обмен, предусматривается, что способ включает этап введения в

контакт продуктивного раствор выщелачивания с ионообменной смолой для избирательного извлечения лития из продуктивного раствора выщелачивания. Способ дополнительно включает введение в контакт насыщенной ионообменной смолы с раствором для отгонки для извлечения лития из подвергнутого отгонке раствора лития.

#### Электролиз лития

[00335] Если литий извлекают из раствора выщелачивания посредством электролиза, предусматривается, что способ включает этап направления продуктивного раствора выщелачивания в электролизер для извлечения лития. Предпочтительно продуктивный раствор выщелачивания подвергают этапу удаления примесей для удаления растворившихся металлических веществ. Эти металлические вещества включают, например, Ca, Mg и ионы других переходных металлов.

[00336] В одном варианте настоящего изобретения литий извлекают в электролизере в виде гидроксида лития. Предпочтительно электролизер представляет собой электродиализатор (мембранный электролизер) или двухкамерный электролизер. В одном варианте осуществления рН продуктивного раствора выщелачивания поддерживают в диапазоне от 9,5 до 12,5 в электролизере.

[00337] В одном варианте настоящего изобретения литий извлекают в электролизере в виде металлического лития. Предпочтительно электролизер представляет собой электролизер соляного расплава. Более предпочтительно матрица электролизера представляет собой хлористую соль.

[00338] Могут применяться другие электролитические процессы, известные специалистам в данной области техники, для извлечения лития или литиевых продуктов из раствора выщелачивания без отступления от объема настоящего изобретения.

#### Осаждение литийсодержащих соединений

[00339] Предусматривается, что литиевые продукты могут быть осаждены и отделены от продуктивного раствора выщелачивания за счет добавления осаждающего средства.

[00340] В одном варианте осуществления настоящего изобретения осаждающее средство представляет собой карбонат, например карбонат натрия. Как будет понятно специалисту в данной области техники, добавление карбоната приводит к осаждению карбоната лития. Извлеченный осадок также может быть направлен в контур очистки для удаления примесей. В одном варианте настоящего изобретения твердый фосфат лития может быть осажден из раствора выщелачивания. Предпочтительно фосфатный материал добавляют в раствор выщелачивания для осаждения фосфата лития. Более предпочтительно фосфатный материал представляет собой фосфат лития.

[00341] Могут применяться другие средства для осаждения и извлечения литиевых продуктов, известные специалистам в данной области техники, без отступления от объема настоящего изобретения.

#### Контур извлечения сульфата аммония

[00342] В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения в результате отделения лития от продуктивного раствора выщелачивания получают фильтрат, содержащий аммиак. Этот аммиак извлекают в виде сульфата аммония в контуре извлечения сульфата аммония. На фиг. 10 показана технологическая схема контура 1000 извлечения сульфата аммония в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. Фильтрат 902 из контура извлечения лития направляют в контур 1000 извлечения сульфата аммония. В варианте осуществления, показанном на фиг. 10, контур 1000 извлечения сульфата аммония содержит ступень 1004 кристаллизации и ступень 1006 фильтрации для избирательного извлечения сульфата аммония из продуктивного раствора 902 выщелачивания с получением твердого сульфата 1008 аммония.

[00343] Фильтрат 902 направляют в ступень 1004 кристаллизации. В ступени 1004 кристаллизации воду удаляют из фильтрата 902 для обеспечения кристаллизации аммиака в виде сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в суспензии 1012. Удаление воды предназначено для максимизации извлечения сульфата аммония в твердом виде. Любые соединения, все еще остающиеся в фильтрате лития (т. е.  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и т. д.), совместно кристаллизуются как примеси.

[00344] В одном варианте настоящего изобретения ступень 1004 кристаллизации сульфата аммония содержит установку кристаллизации. Предпочтительно установка кристаллизации представляет собой испарительный кристаллизатор. Еще более предпочтительно испарительный кристаллизатор представляет собой испарительный кристаллизатор с принудительной циркуляцией.

[00345] Суспензию 1012 из ступени 1004 кристаллизации подают в ступень 1006 фильтрации. В ступени 1006 фильтрации осажденные твердые вещества сульфата аммония отделяют от фильтрата 1014. Вода 1016 применяется в ступени 1006 фильтрации для смыва фильтрационного осадка и максимизации извлечения сульфата аммония. Фильтрат 1014 возвращают обратно в ступень 1004 кристаллизации для максимизации извлечения сульфата аммония. Извлеченный твердый сульфат 1008 аммония выпускают из фильтр-пресса и подают в склад для продукта сульфата аммония.

#### Пример 1

[00346] Литий-ионный аккумулятор ноутбука был разобран, и состав материалов

показан в таблице 1.

Таблица 1: состав аккумулятора

ОБРАЗЕЦ	Масса (кг)	Содержание (%)
Всего	7,468	100,00%
Доля		
Доля пластиковых отходов	0,788	10,56%
Доля аккумуляторного элемента	6,459	86,48%
Доля электрических схем	0,221	2,96%

[00347] Выполняли анализ химического состава аккумулятора, результаты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2: химический анализ

ОБРАЗЕЦ	Li <sub>2</sub> O	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Mn	S	P	SnO <sub>2</sub>
	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн
Предел состава	56405	268790	240620	101390	550	120	605	970	2250	5,0
ОБРАЗЕЦ	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	NiO	CuO	Rb
	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн
Предел состава	<0,5	5	<5	96	1255	910	<5	19771	124766	<0,5

#### Пример 2

[00348] Три отдельных выщелачивания применяли к образцам аккумулятора согласно примеру 1 для анализа влияния, которое разные условия выщелачивания оказывали на растворение металлов в аккумуляторе.

[00349] Образец аккумулятора подвергали выщелачиванию посредством H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с разбрызгиванием газообразного SO<sub>2</sub> через сосуд для выщелачивания. Параметры для выщелачивания показаны в таблице 3.

Таблица 3: параметры выщелачивания

Размер:	10 мм	P100
Начальная масса:	57,1	г

Плотность пульпы:	20,0	% (об/об)
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	30	% (об/об)
Время выщелачивания:	2,0	часы
Температура выщелачивания:	100	°C
Скорость разбрызгивания (SO <sub>2</sub> )	0,02	л/мин

[00350] Результаты выщелачивания показаны в таблице 4 и таблице 5.

Таблица 4: результаты выщелачивания

Твердая фаза	Масса	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	г	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн
Остаток после выщелачивания	74,74	7269	147122	635	10795	5210	70767
Раствор	Объем	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	мл	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
Раствор после выщелачивания	24,52957	19460	27730	30	27570	2760	18080
Промытая часть	249,1459	3382	12098	24	4732	585	3793
Вычисленный предел	57,14	32608,36	257092,6	948,1149	46588,33	10550,36	116864,4

Таблица 5: распределение выщелачивания

Твердая фаза	Масса	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	г	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.
Остаток после выщелачивания	74,74	0,29158 1	0,74851 6	0,87604 3	0,30308 1	0,64592 7	0,79206 6
Раствор	Объем	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	мл	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.
Раствор после выщелачивания	24,5295 7	0,25619 1	0,04630 3	0,01358 3	0,25404 4	0,11230 3	0,06641 5
Промытая часть	249,145 9	0,45222 9	0,20518 1	0,11037 3	0,44287 5	0,24177	0,14151 9

Вычисленный предел	57,14	1	1	1	1	1	1
--------------------	-------	---	---	---	---	---	---

[00351] Образец аккумулятора подвергали выщелачиванию посредством  $H_2SO_4$ .

Параметры для выщелачивания показаны в таблице 6.

Таблица 6: параметры выщелачивания

Размер:	10 мм	P100
Начальная масса:	47,6	г
Плотность пульпы:	12,5	% (об/об)
Концентрация $H_2SO_4$ :	20	% (об/об)
Время выщелачивания:	4,0	часы
Температура выщелачивания:	100	°C

[00352] Результаты выщелачивания показаны в таблице 7 и таблице 8.

Таблица 7: результаты выщелачивания

Твердая фаза	Масса	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	г	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн
Остаток после выщелачивания	13,42	40	499	40	885	125	551
Раствор	Объем	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	мл	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
Раствор после выщелачивания	195,0	6152	47095	141	7662	1292	18149
T=120 мин S/S	15,2	6062	46574	137	7562	1279,00	17740,00
Промытая часть	366,7	463	3625	11	576	99,00	1413,00
Вычисленный предел	47,55	30750	236126	718	38532	6506	91154,54

Таблица 8: распределение выщелачивания

Твердая фаза	Масса	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	г	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.
Остаток после выщелачивания	13,4	0,04%	0,06%	1,57%	0,65%	0,54%	0,17%
Раствор	Объем	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	мл	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.
Раствор после	195,0	82,07%	81,81%	80,53%	81,57%	81,45%	81,67%

выщелачивания							
T=120 мин S/S	15,2	6,29%	6,29%	6,08%	6,26%	6,27%	6,21%
Промытая часть	366,7	11,61%	11,84%	11,81%	11,53%	11,73%	11,95%
Вычисленный предел	47,55	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

[00353] Образец аккумулятора подвергали выщелачиванию посредством  $H_2SO_4$ , причем 1 молярный пероксид водорода добавляли по капле до стабилизации ОВП (окислительно-восстановительного потенциала). Параметры для выщелачивания показаны в таблице 9.

Таблица 9: параметры выщелачивания

Размер:	10 мм	P100
Начальная масса:	51,6	г
Плотность пульпы:	20,0	% (об/об)
Концентрация $H_2SO_4$ :	30	% (об/об)
Время выщелачивания:	2,0	часы
Температура выщелачивания:	80	°C
Скорость разбрызгивания (SO <sub>2</sub> )	51,6	г
Поддерживаемый ОВП:	>300	мВ (Ag/AgCl)
Всего добавлено 1M $H_2O_2$ :	157,71	г

[00354] Результаты выщелачивания показаны в таблице 10 и таблице 11.

Таблица 10: результаты выщелачивания

Твердая фаза	Масса	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	г	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млн
Остаток после выщелачивания	17,3	4037	65674	1045	12605	1271	66480
Раствор	Объем	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	мл	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
Раствор после выщелачивания	253,0	5704	42328	84	8381	1362	16790
Промытая часть	340,2	427	3670	6	652	109,00	1616,00

Вычисленный предел (ч/млн)	51,55	32163	253970	802	49660	7829	115366,24
----------------------------	-------	-------	--------	-----	-------	------	-----------

Таблица 11: распределение выщелачивания

Твердая фаза	Масса	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	г	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.
Остаток после выщелачивания	17,3	4,21%	8,68%	43,70%	8,52%	5,45%	19,34%
Раствор	Объем	Li	Co	Fe	Al	Ni	Cu
	мл	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.	дист.
Раствор после выщелачивания	253,0	87,03%	81,78%	51,36%	82,82%	85,36%	71,42%
Промытая часть	340,2	8,76%	9,54%	4,93%	8,67%	9,19%	9,25%
Вычисленный предел	51,55	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
	253,0	87,03%	81,78%	51,36%	82,82%	85,36%	71,42%

Пример 3: извлечение меди

[00355] Проводили ряд испытаний для определения условий, необходимых для экстракции меди из продуктивного раствора выщелачивания. Основной целью экстракции меди растворителем была максимизация извлечения меди с получением раствора рафината после выщелачивания с низким содержанием меди (<10 ч/млн Cu).

[00356] Из-за высокой концентрации меди в растворе применяли коммерчески доступный экстрагент с высокой концентрацией в качестве органической фазы. Был выбран 30% (об/об) LIX84I в Eххsol D80. Характеристики реагентов LIX хорошо известны в данной области техники, в частности характеристики отгонки.

[00357] Испытание изотермы распределения выполняли в отношении раствора после выщелачивания, полученного на опытной установке для выщелачивания, для определения количества ступеней для экстракции меди. Раствор после выщелачивания содержал 28,3 г/л Co, 6,24 г/л Cu, 5,09 г/л Ni, 6,56 г/л Al, 1,42 г/л Fe, 4,14 г/л Li и 3,39 г/л Mn. Испытание изотермы распределения проводили при pH 2,0 и 40°C для предотвращения кристаллизации аммиачных квасцов. Изотерма распределения и диаграмма Маккейба-Тиле представлены на фиг. 11.

[00358] Результаты показывают, что >99% Cu можно экстрагировать на двух ступенях за счет соотношения О/А, равном 1,1:1, при pH 2,0. Рафинаты содержали <10

ч/млн Cu. Результаты показывают отличное отделение меди от других металлов в искусственном растворе после выщелачивания. Меньшая часть кобальта совместно экстрагируется, что может быть проблематичным, поскольку кобальт не подвергается эффективной отгонке из насыщенного растворителя при условиях отгонки меди. Меньшая совместная экстракция кобальта ожидается при более низком pH. Отгонка меди из насыщенной органической фазы является обычным процессом и, как ожидается, может быть осуществлен специалистами в данной области техники.

[00359] Испытания кристаллизации сульфата меди проводили для определения исходных условий, необходимых для извлечения сульфата меди. В первом испытании применяли искусственный раствор, содержащий 75 г/л Cu (в виде сульфата меди) и 140 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Во втором испытании применяли искусственный раствор, содержащий 75 г/л Cu (в виде сульфата меди) и 125 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Испытуемые растворы после выщелачивания охлаждали от 40 °C до 20 °C, а затем добавляли серную кислоту для учета сульфата, содержащегося в сульфате меди. Результаты представлены на фиг. 12 и 13 соответственно.

[00360] Для обоих случаев концентрация меди была уменьшена на 25–30 г/л Cu, причем кристаллизация меди больше зависит от температуры, чем от концентрации кислоты. Продукт сульфата меди извлекали путем фильтрации и промывки партий продукта. Партии продукта сушили при 50 °C. Продукт содержал 25,5% Cu, 27 ч/млн Fe, 25 ч/млн Al и <3 ч/млн Co, <6 ч/млн Ni и <20 ч/млн Li.

#### Пример 4

[00361] Три испытания осаждения проводили для определения условий, необходимых для осаждения алюминия и железа из раствора, с минимизацией совместного осаждения кобальта, никеля и лития. Рафинат меди, извлеченный из испытания экстракции меди растворителем для партии нерасфасованного продукта, применяли для обоих испытаний. Раствор после выщелачивания содержал 25,2 г/л Co, 4,38 г/л Ni, 7,70 г/л Al, 1,27 г/л Fe, 3,58 г/л Li и 3,08 г/л Mn. Испытания предусматривали начальное добавление пероксида водорода для увеличения Eh до >600 мВ для окисления железа и 28%(об/об) добавление аммиака для регулирования pH. Испытания проводили при разной температуре: 45 °C, 65 °C и 90 °C. Результаты представлены на фиг. 14, 15 и 16 соответственно.

[00362] Результаты показывают, что >85% железа и >90% алюминия эффективно осаждены из раствора при pH >4,50. Совместное осаждение кобальта, никеля и лития увеличивается с увеличением pH. При 45 °C совместное осаждение кобальта составляет <5% при pH меньше 3,75 и >10% при pH больше 4,75.

[00363] Влияние температуры на отделение алюминия от кобальта и никеля представлено на фиг. 17 и 18 соответственно.

[00364] Результаты показывают, что осаждение алюминия происходит при существенно более низком рН при 65 °С и 90 °С в сравнении с 45 °С. При 45 °С рН для высокого осаждения алюминия должно превышать 4,50, при котором совместное осаждение кобальта является высоким (>8%). Для сравнения при 65 °С и 90 °С эффективность осаждения алюминия составляла 95% при рН 4,0, при этом совместное осаждение кобальта составляло <2%. Аналогичные результаты были и для никеля. Совместное осаждение никеля составляло 11% при рН 4,00 как при 65 °С, так и при 90 °С. Потери никеля были выше (>20%) при нацеливании на высокую эффективность осаждения алюминия при более низкой температуре.

[00365] Данные указывают, что осаждение железа и алюминия может быть достигнуто с минимальными потерями кобальта за счет применения контура осаждения в противотоке. Это может предусматривать контуры первичного и вторичного осаждения, включая следующее:

контур первичной нейтрализации (PN) предусматривает обработку рафината, полученного экстракцией меди растворителем, при рН 3,2–4,0 при 65–90 °С для осаждения большей части железа и алюминия посредством добавления пероксида водорода или воздуха и аммиачного раствора;

выход из PN сгущают, фильтруют и промывают, и остаток утилизируют; и

раствор после выщелачивания из PN перемещают на ступень вторичной нейтрализации (SN). Контур SN обрабатывает раствор после выщелачивания PN при рН 4,5–6,0 при 45–65 °С для осаждения оставшихся алюминия и железа за счет добавления пероксида водорода или воздуха и аммиака.

[00366] Выход из SN сгущают, и верхний продукт из сгустителя перемещают в контур извлечения кобальта. Нижний продукт из сгустителя перекачивают вверх по потоку в любой контур выщелачивания, небольшой отдельный контур выщелачивания или подают в контур PN для извлечения совместно осажденных кобальта, никеля и лития.

#### Пример 5

[00367] Изотерму рН проводили в отношении фильтрата после осаждения для оценки избирательности D2ЕНРА для отделения марганца/кобальта. Изотерму рН получали с помощью органической фазы, содержащей 15% D2ЕНРА в Eххsol D80 при соотношении О/А 1:1. Изотерма представлена на фиг. 19.

[00368] Изотерма рН показывает, что экстракция марганца осуществлялась более избирательно относительно кобальта с помощью D2ЕНРА. При рН 3,5 экстракция

марганца составляет 75%, а экстракция кобальта — 12%.

[00369] Испытание изотермы рН проводили в отношении фильтрата после осаждения для оценки избирательности Суапех 272 для отделения марганца и кобальта/никеля. Изотерму рН получали с помощью органической фазы, содержащей 30% Суапех 272 в Eххsol D80 при соотношении О/А 3:1. Изотерма представлена на фиг. 20.

[00370] Изотерма рН показывает, что экстракция марганца и кобальта осуществлялась более избирательно относительно никеля и магния с помощью Суапех 272. При рН 5,0 экстракция марганца и кобальта составляет 92% и 78% соответственно, при этом экстракция магния и никеля составляет только 19% и <1% соответственно.

[00371] Испытание изотермы распределения проводили в отношении фильтрата после осаждения для оценки количества ступеней, необходимых для экстракции марганца и кобальта из раствора. Испытание проводили с помощью 30% Суапех 272 в Eххsol D80 при рН 4,80. Изотермы для кобальта и марганца представлены на фиг. 21 и 22 соответственно.

[00372] Изотермы являются крутыми и показывают высокую экстракцию кобальта и марганца на 3–4 ступенях.

#### Пример 6

[00373] Изотерму рН проводили в отношении рафината, полученного экстракцией кобальта растворителем, для оценки избирательности LIX84I для отделения никеля/лития. Изотерму рН получали с помощью органической фазы, содержащей 10% LIX84I в Eххsol D80 при соотношении О/А 1:1 при 55 °С. Изотерма представлена на фиг. 23.

[00374] Изотерма рН показывает, что экстракция никеля осуществлялась более избирательно относительно кобальта и лития с помощью LIX84I. При рН 5,0 экстракция никеля составляет 84%, а экстракция кобальта — только 10%. Экстракция лития составляет <1%. Отличное отделение никеля от лития ожидается при экстракции растворителем в противотоке.

#### Пример 7

[00375] Проводили испытательный цикл выщелачивания, в котором непрерывно обрабатывали 980 кг сырьевого материала в течение 116 часов. Испытательная установка состояла из шести (6) чанов выщелачивания с мешалкой, работающих при атмосферном давлении и 80 °С. Сырье для выщелачивания, превращенное в пульпу, подавали в чан выщелачивания 1 (L1) посредством гравитационного питателя, и 96% серную кислоту и воду перекачивали в чан выщелачивания 1 с фиксированным регулированием расхода для поддержания целевого процентного содержания твердых веществ, равного 12,8%, и скорости добавления кислоты, равной 1100 кг/т.

[00376] Экстракция кобальта, никеля и лития в течение цикла была высокой, достигая 99,8, 99,5 и 99,5% соответственно. Экстракция меди была намного ниже: на уровне 80,9%. Это было связано с низким Eh в контуре в течение первых 72 часов работы. Eh в течение этого периода стабильно составлял <100 мВ. В течение этого периода качество остатка после выщелачивания в среднем составляло 10,5% Cu и экстракция меди в среднем составляла 73%.

[00377] Начиная с 72 часов до окончания цикла пероксид водорода добавляли в реактор выщелачивания 2 со средним расходом 63 г/мин. Это приводило к существенному увеличению экстракции меди. В течение оставшегося периода работы экстракция меди превышала 97,5%. Было извлечено всего 5,8 м3 объединенного раствора после выщелачивания, содержащего 27,4 г/л Co, 4,9 г/л Ni, 8,4 г/л Cu и 4,0 г/л Li.

#### Пример 8

[00378] Проводили испытательный цикл экстракции меди растворителем и кристаллизации, в котором приблизительно 2000 л раствора после выщелачивания, извлеченного из испытательной установки для выщелачивания, обрабатывали в течение 136 часов. Извлечение меди предусматривало экстракцию меди растворителем из продуктивного раствора выщелачивания и кристаллизацию сульфата меди из насыщенного подвергнутого отгонке раствора после выщелачивания. Контуры экстракции меди растворителем и кристаллизации работали в замкнутом контуре, в котором фильтрат кристаллизации меди применяли в качестве подвергнутого отгонке раствора после выщелачивания.

[00379] Испытательная установка для экстракции меди растворителем состояла из 3 ступеней экстракции, 1 ступени промывки и 2 ступеней отгонки. Аммиачный раствор применяли в качестве рН в ступенях экстракции и серную кислоту использовали в ступенях скрубберной очистки и отгонки.

[00380] Концентрация меди в продуктивном растворе выщелачивания и SX рафинате меди в течение продолжительности цикла представлена на фиг. 24. Экстракция меди в среднем составляла 99,6% в течение цикла и была стабильно >99,5% после 25 часов работы и в течение оставшейся продолжительности работы. Концентрация меди в рафинате в среднем составляла 12 мг/л в течение этого периода.

[00381] Контур кристаллизации сульфата меди состоял из промежуточного резервуара для насыщенного подвергнутого отгонке раствора после выщелачивания, двух резервуаров кристаллизации, работающих при 30 °C, и вакуум-фильтра. 96% серную кислоту дозированно подавали в первый резервуар кристаллизации для достижения концентрации 150 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в фильтрате кристаллизации. Резервуары кристаллизации

опосредованно охлаждались охлажденной водой для достижения температуры 30 °C. Суспензию из второго резервуара кристаллизации фильтровали и промывали. Объединенный фильтрат и промытый фильтрат хранили в резервуарах для подвергнутого отгонке сырья, работающих в режиме «рабочий/резервный». Этот раствор после выщелачивания перекачивали в контур отгонки посредством экстракции меди растворителем.

[00382] Средняя концентрация меди в медном SX подвергнутом отгонке сырье и насыщенных подвергнутых отгонке растворах после выщелачивания составляла 50,0 г/л Cu и 67,1 г/л Cu соответственно. Некоторую часть в размере 48,6 кг сульфата меди получали при среднем качестве 27,4% Cu. Основной примесью было железо (138 ч/млн). Извлеченная медь относительно соответствует меди, присутствующей в исходном растворе после выщелачивания, подвергнутом экстракции меди растворителем.

#### Пример 9

[00383] Проводили испытательный цикл осаждения железа и алюминия, в котором приблизительно 1700 д рафината, полученного экстракцией меди растворителем, извлеченного из испытательной установки CuSX, обрабатывали в течение 90 часов. Контур содержал две ступени осаждения, частичной нейтрализации (PN) и вторичной нейтрализации (SN).

[00384] Осаждение железа и алюминия в контуре PN стабильно превышало 80% в течение большей части цикла. Фильтрат содержал в среднем 23,8 г/л Co, 4,13 г/л Ni, 2,93 г/л Mn, 1,21 г/л Al и 55 мг/л Fe. Концентрации кобальта, марганца и никеля были ниже, чем в сырье, в основном из-за разбавления. Кобальт и никель, содержащиеся в остатке после PN, не извлекали и оценивали в количестве приблизительно 1,2% содержащегося кобальта и 4,0% содержащегося никеля. Эти потери могут быть минимизированы за счет работы при более низком pH в контуре PN.

[00385] Осаждение железа и алюминия в контуре SN стабильно превышало 98% в течение большей части цикла. Фильтрат содержал в среднем 18,1 г/л Co, 2,70 г/л Ni, 2,84 г/л Mn, 17 мг/л Al и <1 мг/л Fe. Остаток после SN извлекали посредством фильтрации, промывки и сушки партий продукта.

[00386] Результаты показывают существенные потери кобальта и никеля в остатке после SN, составляющие приблизительно 23% и 35% соответственно. Это обуславливает существенно более низкую концентрацию кобальта и никеля в фильтрате после SN в сравнении с сырьем SN. Кобальт и никель можно извлекать из этих остатков за счет возврата остатка вверх по потоку от контура PN или в отдельный контур выщелачивания.

#### Пример 10

[00387] Проводили цикл экстракции кобальта растворителем, в котором приблизительно 500 л фильтрата после осаждения, извлеченного из испытательной установки для осаждения, обрабатывали в течение 45 часов. Контур состоял из четырех ступеней экстракции, двух ступеней скрубберной очистки и двух ступеней отгонки. Исходный раствор после выщелачивания содержал 19,9 г/л Co и 2,93 г/л Mn. Рафинат содержал 18,3 мг/л Co и 2,93 мг/л Mn, что приводит к извлечению 99,9% Co и 99,97% Mn в течение цикла. Насыщенный подвергнутый отгонке раствор после выщелачивания содержал 84,0 г/л Co, 9,06 г/л Mn и только 22 мг/л Mg и 6 мг/л Ni.

#### Пример 11

[00388] Проводили цикл экстракции марганца растворителем, в котором приблизительно 120 л искусственного насыщенного подвергнутого отгонке раствора после выщелачивания, содержащего 81 г/л Co и 13 г/л Mn, обрабатывали в течение 48 часов. Контур состоял из четырех ступеней предварительного насыщения, шести ступеней экстракции, трех ступеней скрубберной очистки и двух ступеней отгонки. После установления равновесия рафинат экстракции содержал 84,7 г/л Co и только 5 мг/л Mn, а насыщенный подвергнутый отгонке раствор после выщелачивания содержал 39,5 г/л Mn и только 24 мг/л Co. Эти результаты показывают отличное отделение кобальта от марганца.

#### Пример 12

[00389] Проводили цикл экстракции никеля растворителем, в котором приблизительно 1000 л SX фильтрата кобальта, извлеченного из испытательной установки для экстракции кобальта растворителем, обрабатывали в течение 94 часов. Контур состоял из четырех ступеней экстракции, двух ступеней скрубберной очистки и трех ступеней отгонки. Исходный раствор после выщелачивания содержал 2,06 г/л Ni, 2,48 г/л Li, 50 мг/л Co и 65 мг/л Mn. Рафинат содержал 104 мг/л Ni, 31 мг/л Co, 2,35 г/л Li и 62 мг/л Mg, что означает экстракцию 95% Ni для цикла, но стабильно достигалось >99% после 24 часов работы в течение продолжительности цикла. Насыщенный подвергнутый отгонке раствор после выщелачивания содержал 51,7 г/л Ni и только 1 мг/л Mg, 7 мг/л Co и <2 мг/л Li. Результаты показывают отличное отделение никеля от кобальта, лития и магния в растворе после выщелачивания.

[00390] Специалистам в данной области техники будет понятно, что описанное в настоящем документе настоящее изобретение допускает изменения и модификации, отличные от конкретно описанных. Изобретение включает в себя все такие вариации и модификации. Изобретение также включает в себя этапы, признаки, составы и соединения, упомянутые или указанные в описании, по отдельности или совместно, и любые возможные комбинации или любые два или более этапов или признаков.

[00391] Каждый документ, ссылка, заявка на патент или патент, цитируемые в этом тексте, прямо включены в него во всей своей полноте посредством ссылки, что означает, что их следует читать и рассматривать как часть этого текста. Документ, ссылка, заявка на патент или патент, цитируемые в этом тексте, не повторяются в этом тексте, исключительно из соображений краткости.

[00392] Любые инструкции производителя, описания, спецификации продуктов и технологические карты для любых продуктов, упомянутых в данном или в любом документе, включенном в настоящий документ посредством ссылки, тем самым включены в настоящий документ посредством ссылки и могут быть применены при практической реализации настоящего изобретения.

[00393] Объем настоящего изобретения не ограничивается каким-либо из конкретных вариантов осуществления, описанных в настоящем документе. Эти варианты осуществления предназначены только для иллюстрации. Функционально эквивалентные продукты, составы и способы явно входят в объем изобретения, как описано в настоящем документе.

[00394] Описанное в настоящем документе настоящее изобретение может включать один или более диапазонов значений (например, размер, смещение и напряженность поля и т. д.). Под диапазоном значений будут пониматься все значения в пределах диапазона, включая значения, определяющие диапазон, и значения, приближенные к диапазону, которые приводят к тому же или по существу к тому же результату, что и значения, непосредственно приближенные к тому значению, которое определяет границу диапазона.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлов из потока сырья, содержащего один или более ценных металлов и литий, причем способ включает:

подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток;

разделение продуктивного раствора выщелачивания и твердого остатка;

подвергание продуктивного раствора выщелачивания одному или более отдельным этапам экстракции растворителем, причем на каждом этапе экстракции растворителем извлекают один или более ценных металлов из продуктивного раствора выщелачивания, оставшийся продуктивный раствор выщелачивания содержит литий; и

извлечение лития из продуктивного раствора выщелачивания.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что поток сырья содержит по меньшей мере литий и одно или более из меди, железа, алюминия, марганца, кобальта и никеля.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что способ дополнительно включает следующий этап:

подвергание потока сырья процессу предварительной обработки

до этапа подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что процесс предварительной обработки включает один или более этапов механической обработки.

5. Способ по п. 3 или п. 4, отличающийся тем, что этапы механической обработки включают один или более из этапа дробления и этапа измельчения.

6. Способ по любому из пп. 3–5, отличающийся тем, что процесс предварительной обработки включает один или более этапов уменьшения размера.

7. Способ по любому из пп. 3–6, отличающийся тем, что процесс предварительной обработки включает один или более этапов обогащения.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что один или более этапов обогащения включают один или более из этапа воздушной классификации, этапа магнитной классификации и этапа флотации.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию осуществляют при атмосферном давлении.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что этап подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию осуществляют при повышенной температуре.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что этап: подвергания потока сырья сернокислотному выщелачиванию с образованием суспензии, содержащей продуктивный раствор выщелачивания растворимых солей металлов и твердый остаток,

более конкретно включает подвергание потока сырья сернокислотному выщелачиванию в одном или более реакторах выщелачивания.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что каждый этап экстракции растворителем включает:

введение в контакт продуктивного раствора выщелачивания с экстрагентом для экстракции одного или более металлов с получением насыщенного экстрагента, содержащего один или более экстрагированных металлов;

отделение насыщенного экстрагента из продуктивного раствора выщелачивания; и извлечение металла из насыщенного экстрагента.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что на этапе экстракции растворителем, предназначенном для извлечения алюминия из продуктивного раствора выщелачивания, также извлекают железо из продуктивного раствора выщелачивания

15. Способ по любому из пп. 1–12, отличающийся тем, что алюминий и железо извлекают из продуктивного раствора выщелачивания посредством этапа осаждения.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения марганца из продуктивного раствора выщелачивания.

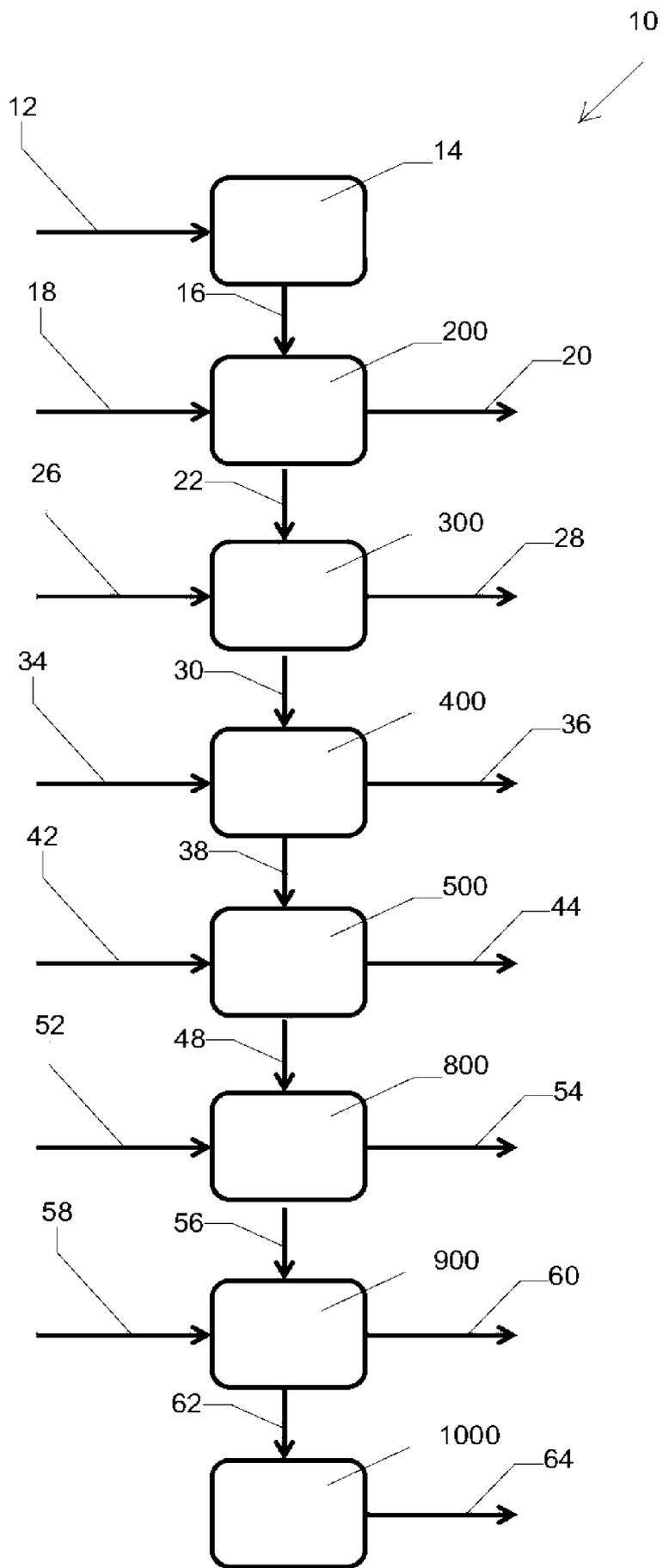
17. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения кобальта из продуктивного раствора выщелачивания.

18. Способ по любому из пп. 1–15, отличающийся тем, что один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения как кобальта, так и марганца из продуктивного раствора выщелачивания.

19. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что один из отдельных этапов экстракции растворителем предназначен для извлечения никеля из продуктивного раствора выщелачивания.

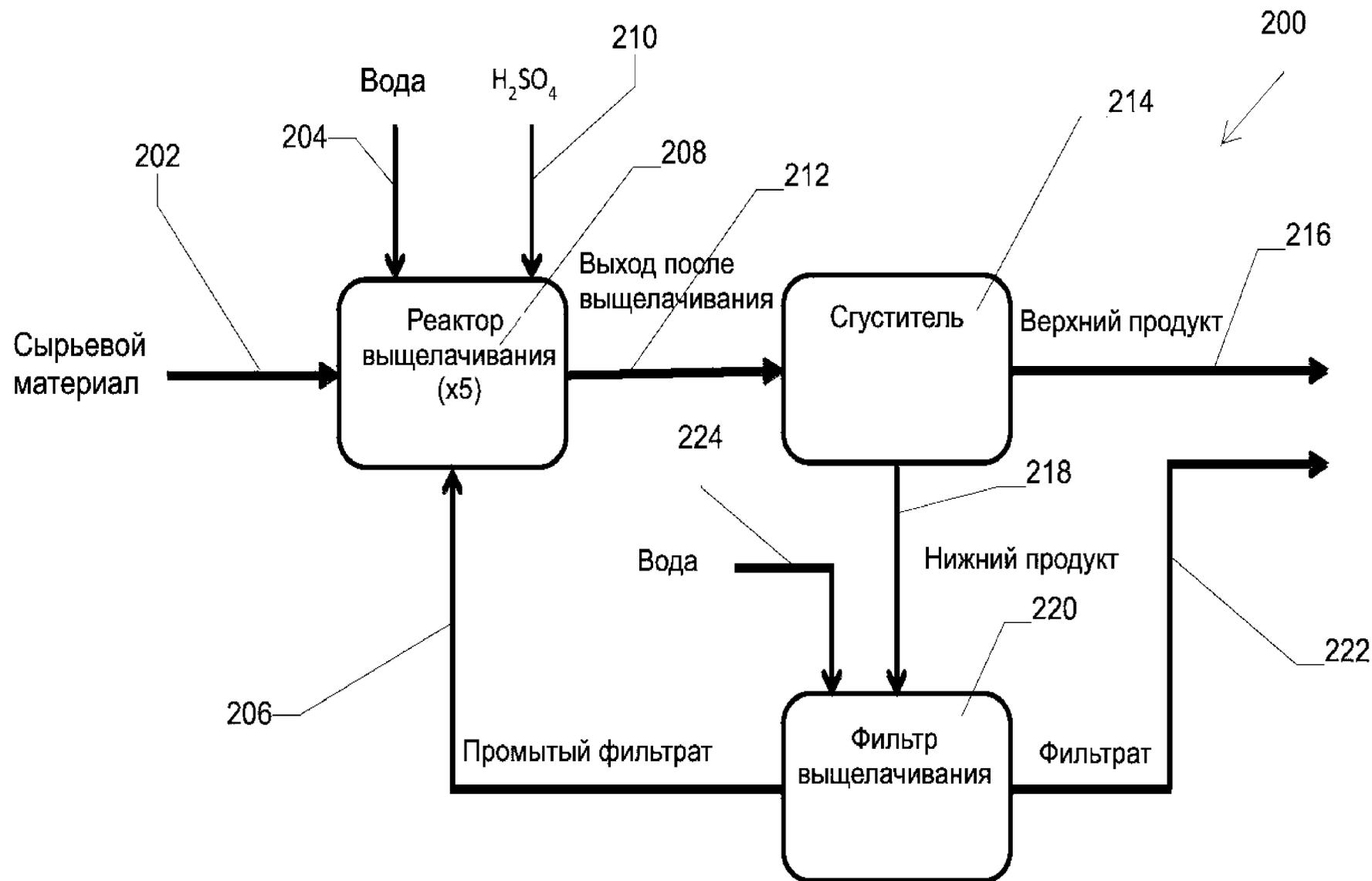
20. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что отдельные этапы экстракции растворителем выполняют последовательно.

21. Способ по п. 14, отличающийся тем, что отдельный этап экстракции растворителем выполняют в следующей последовательности: медь, алюминий, марганец, кобальт и никель.

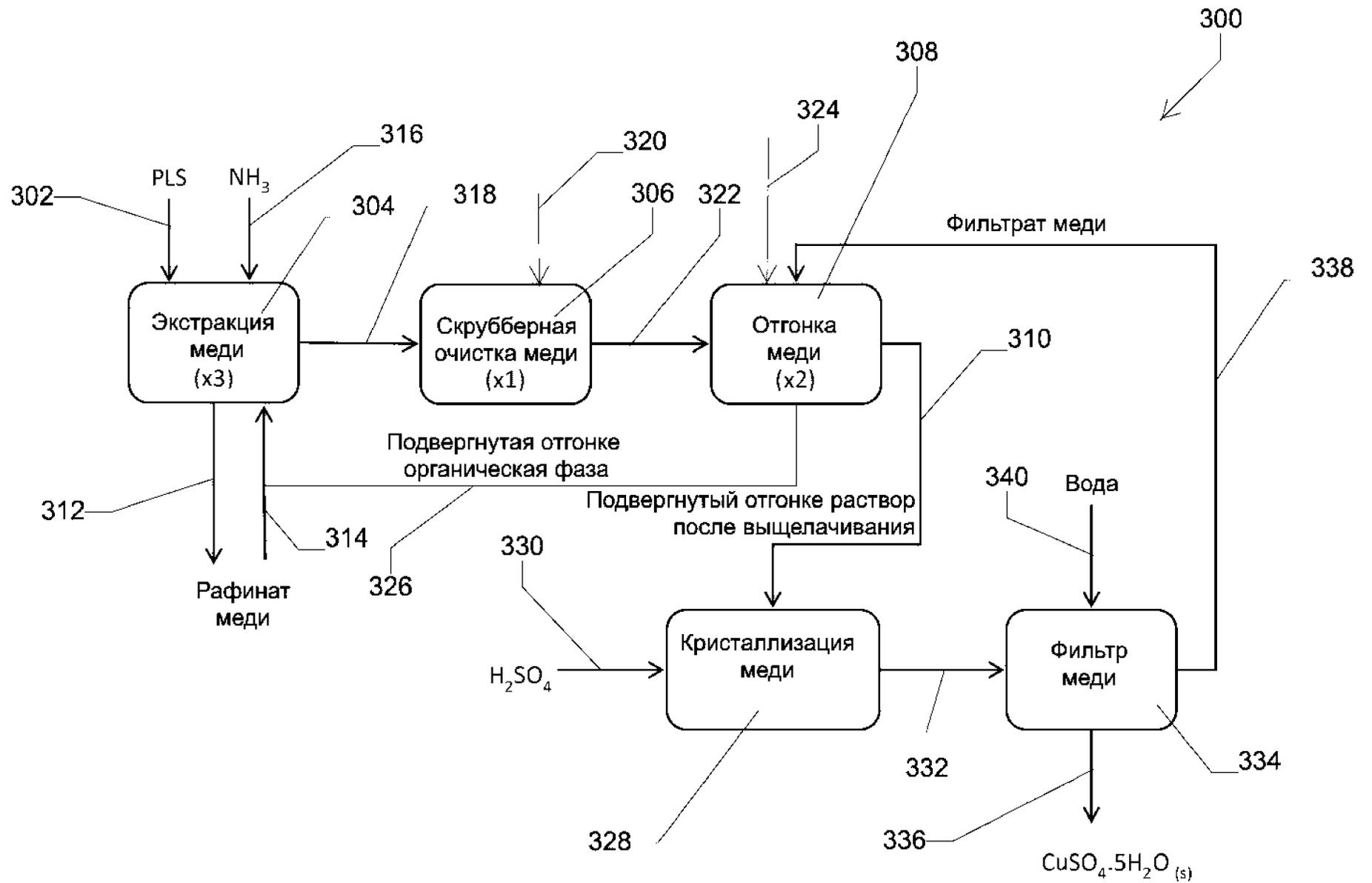


Фиг. 1

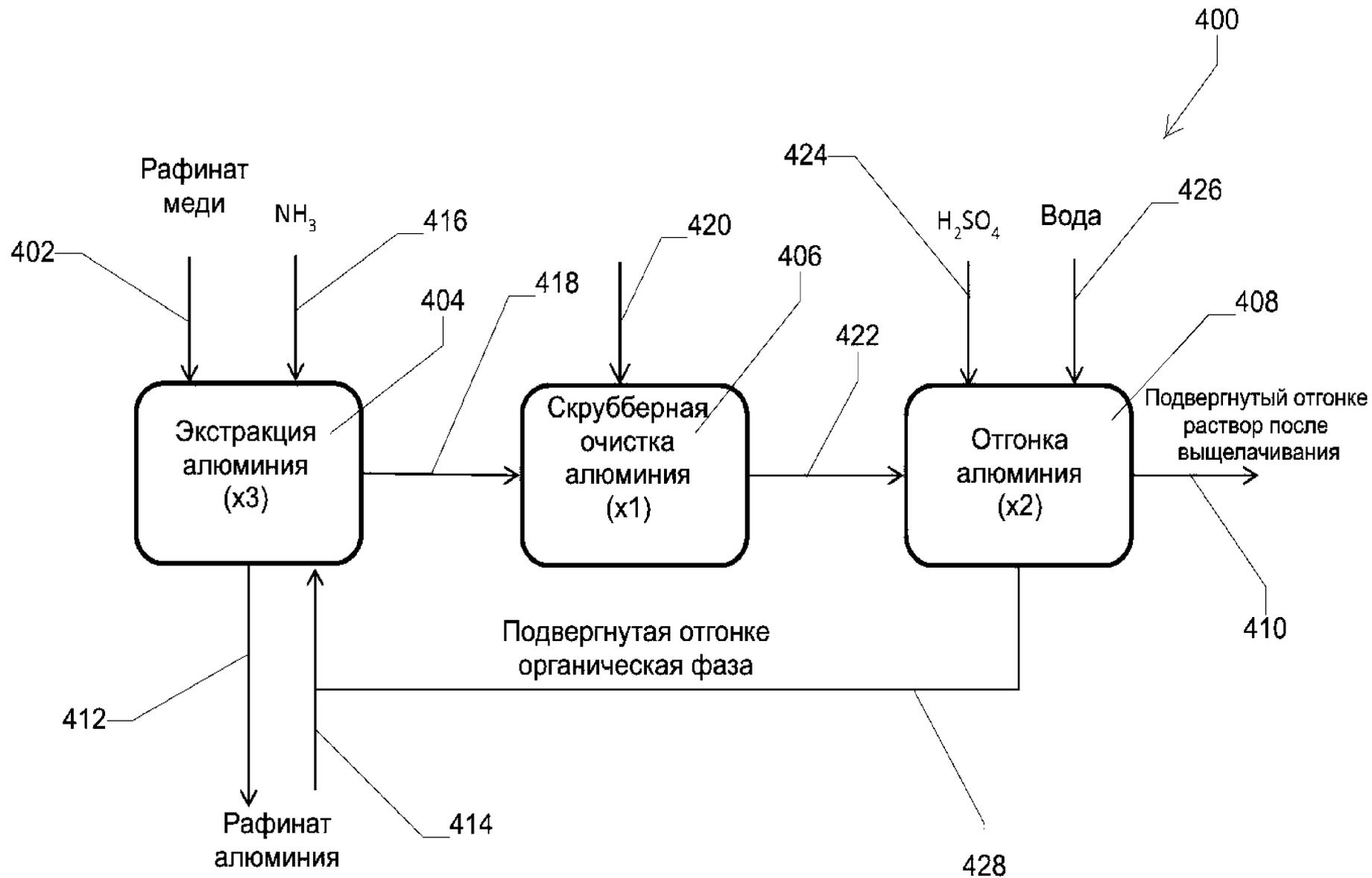
Фиг. 2

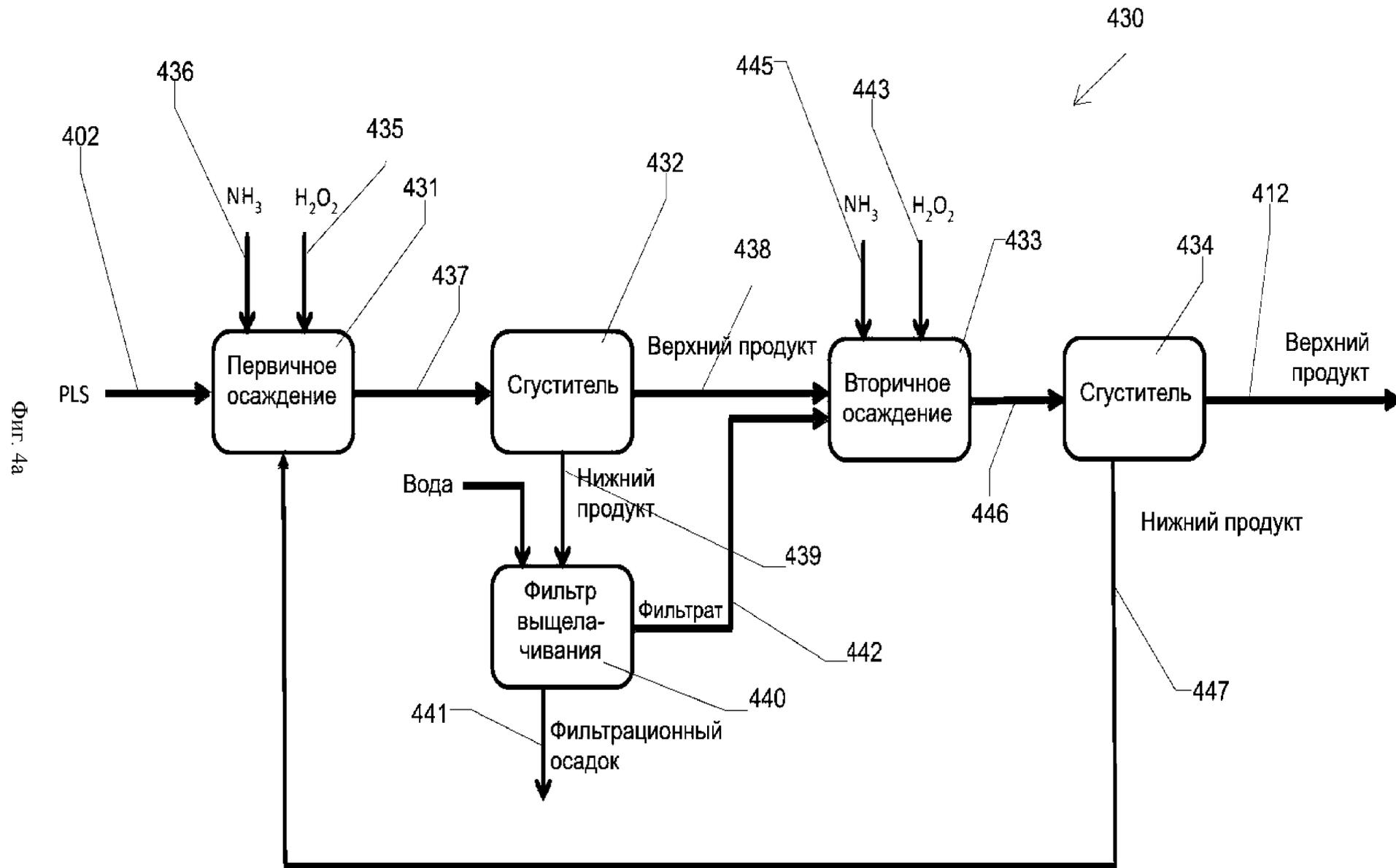


Фиг. 3



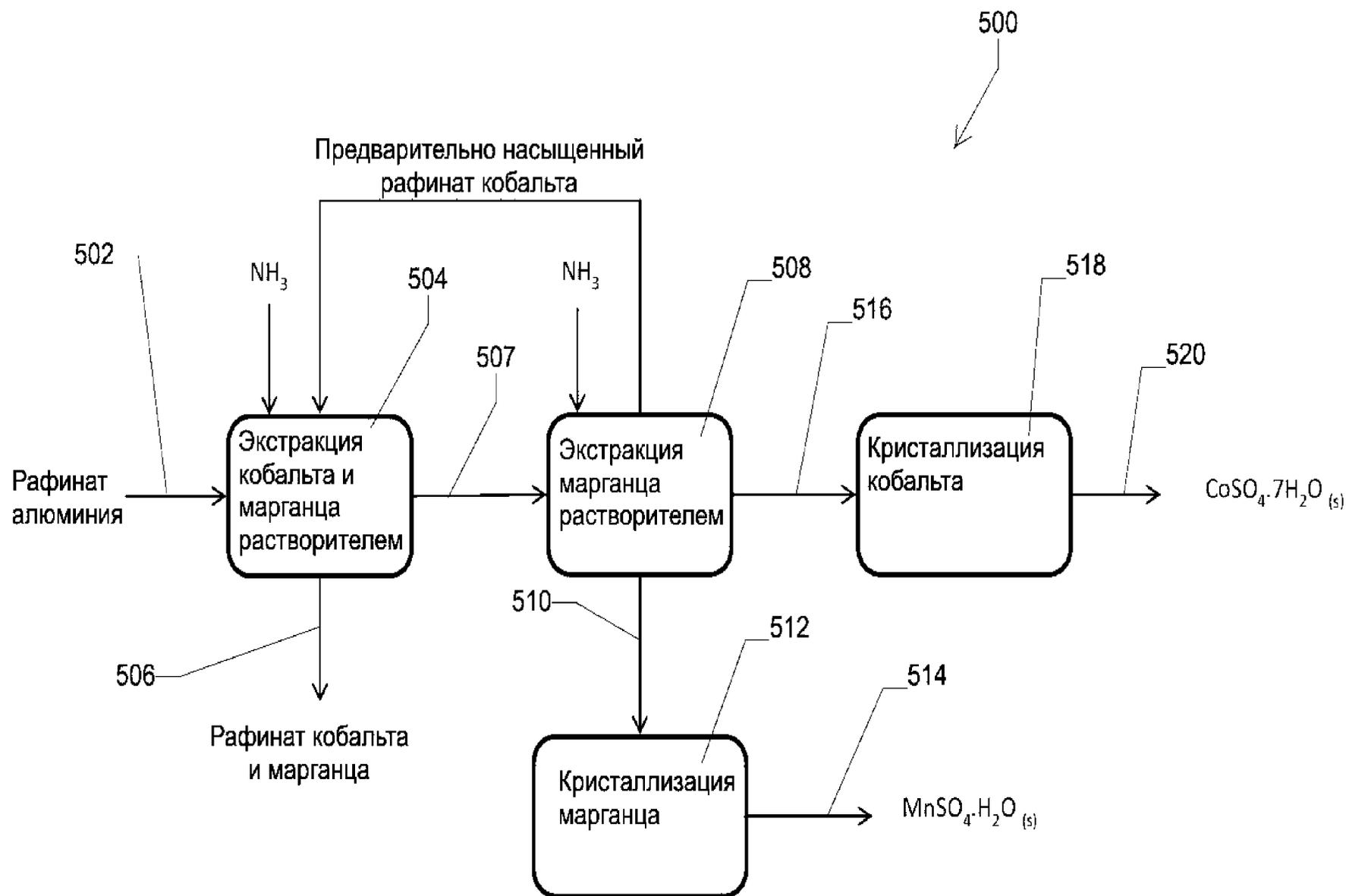
Фиг. 4



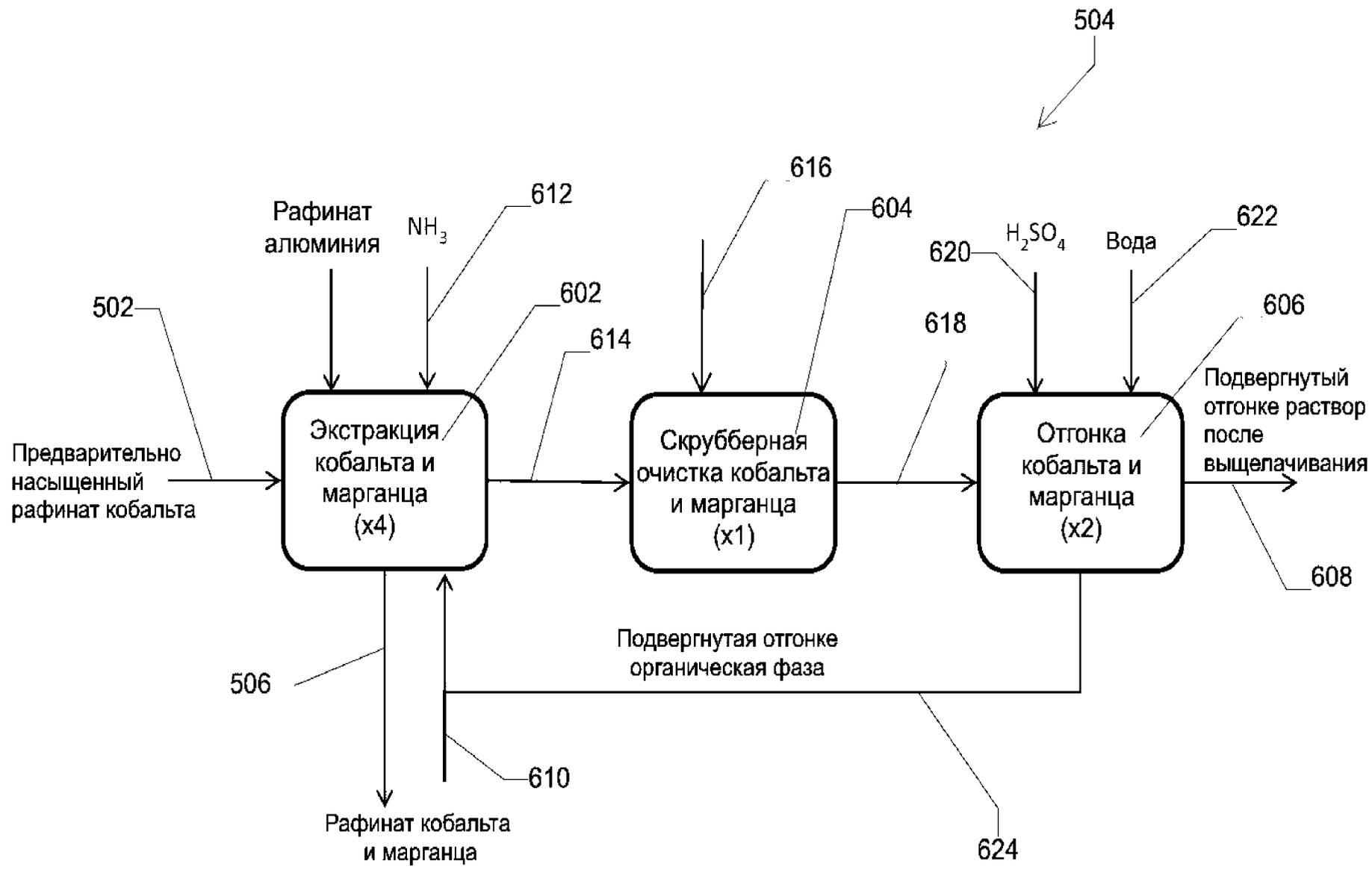


Фиг. 4а

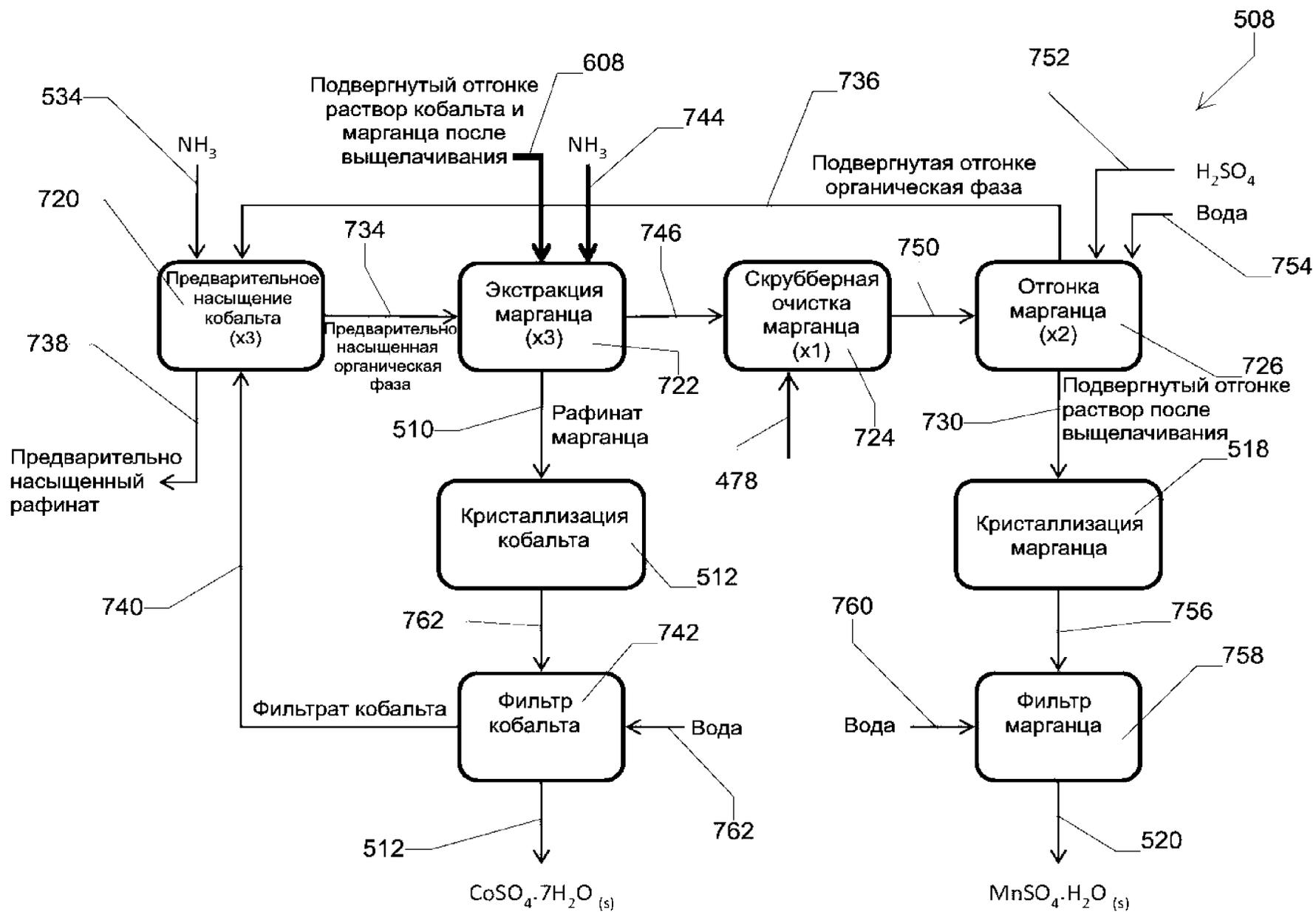
Фиг. 5



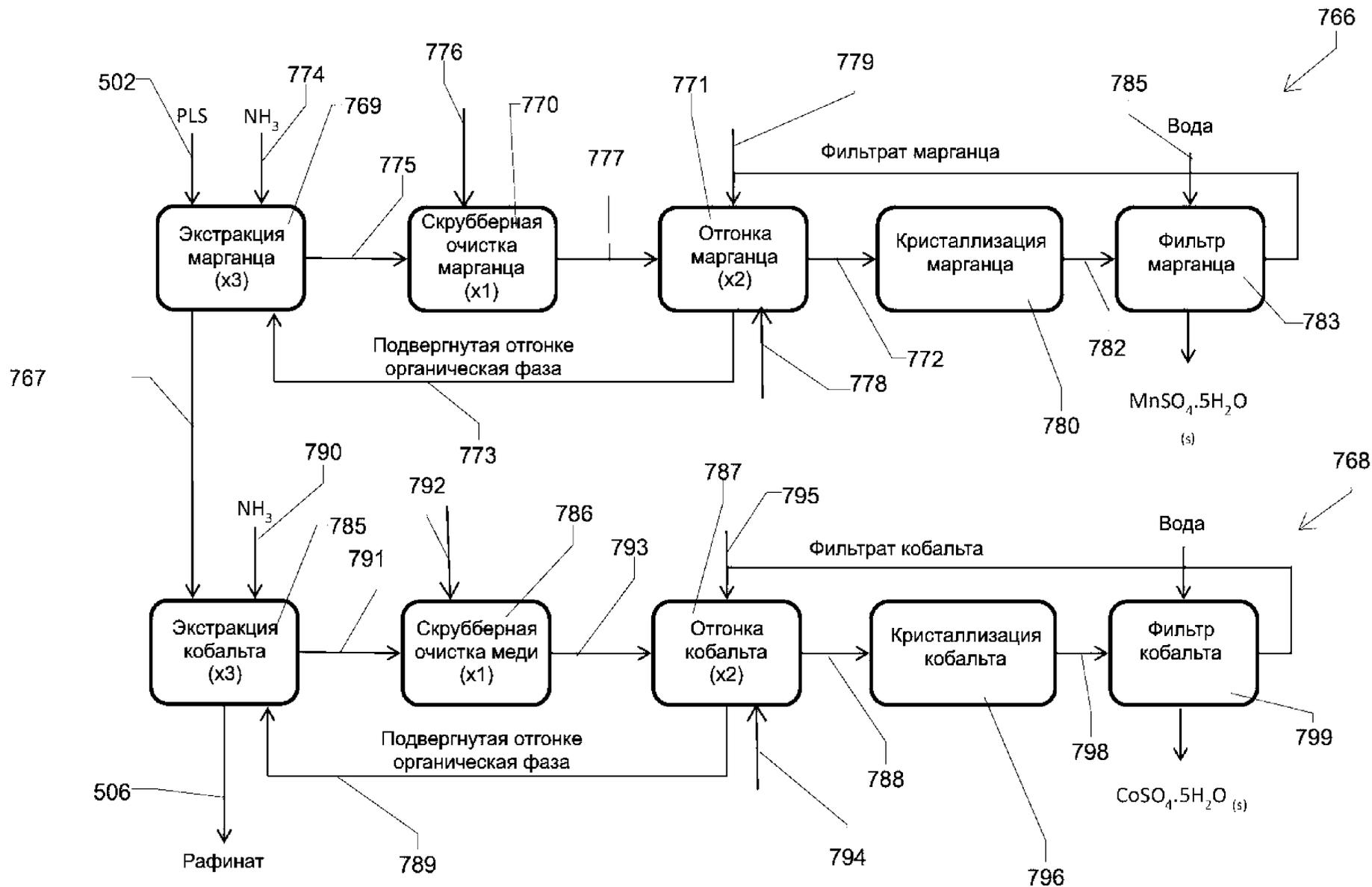
Фиг. 6



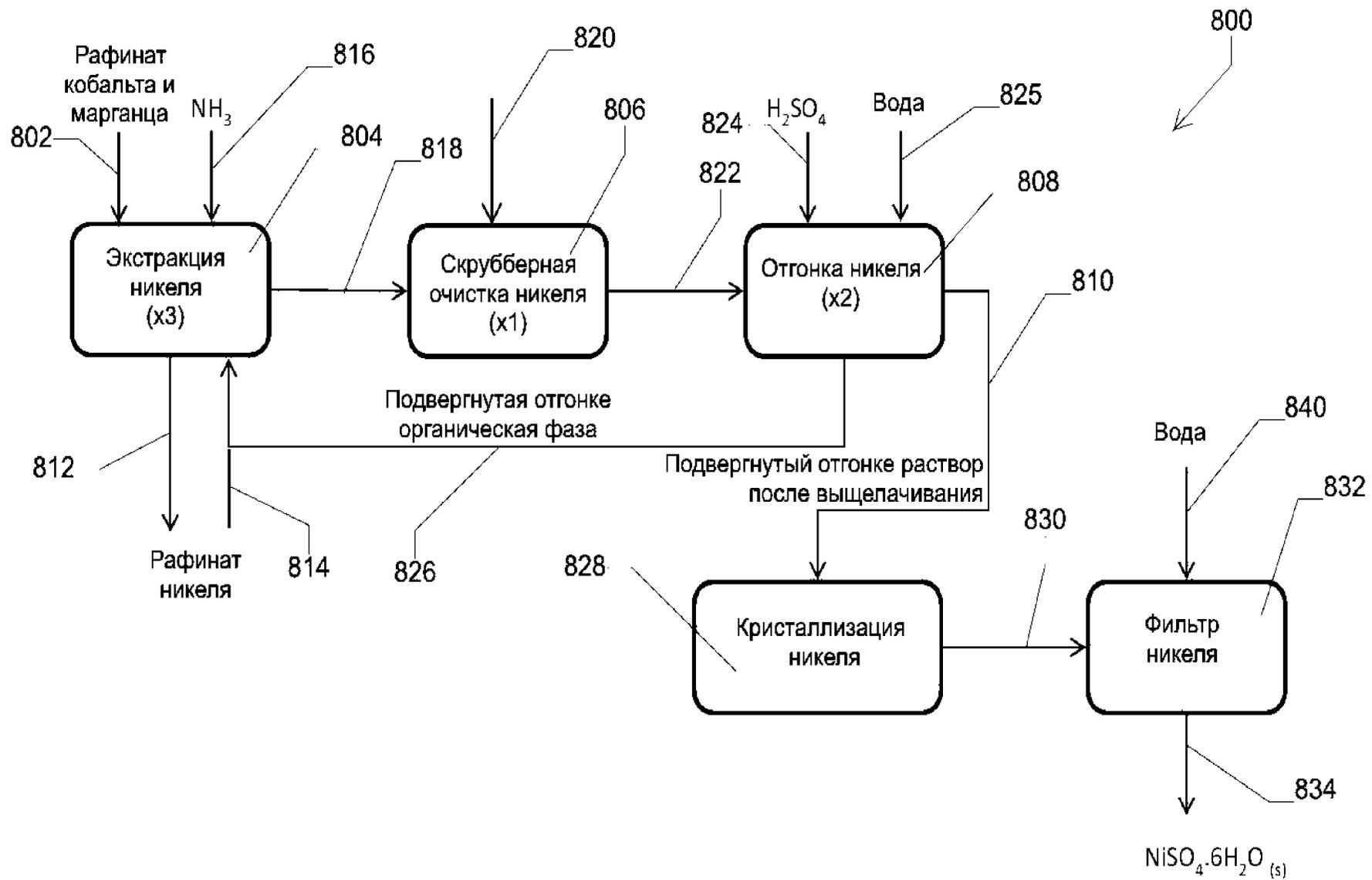
Фиг. 7



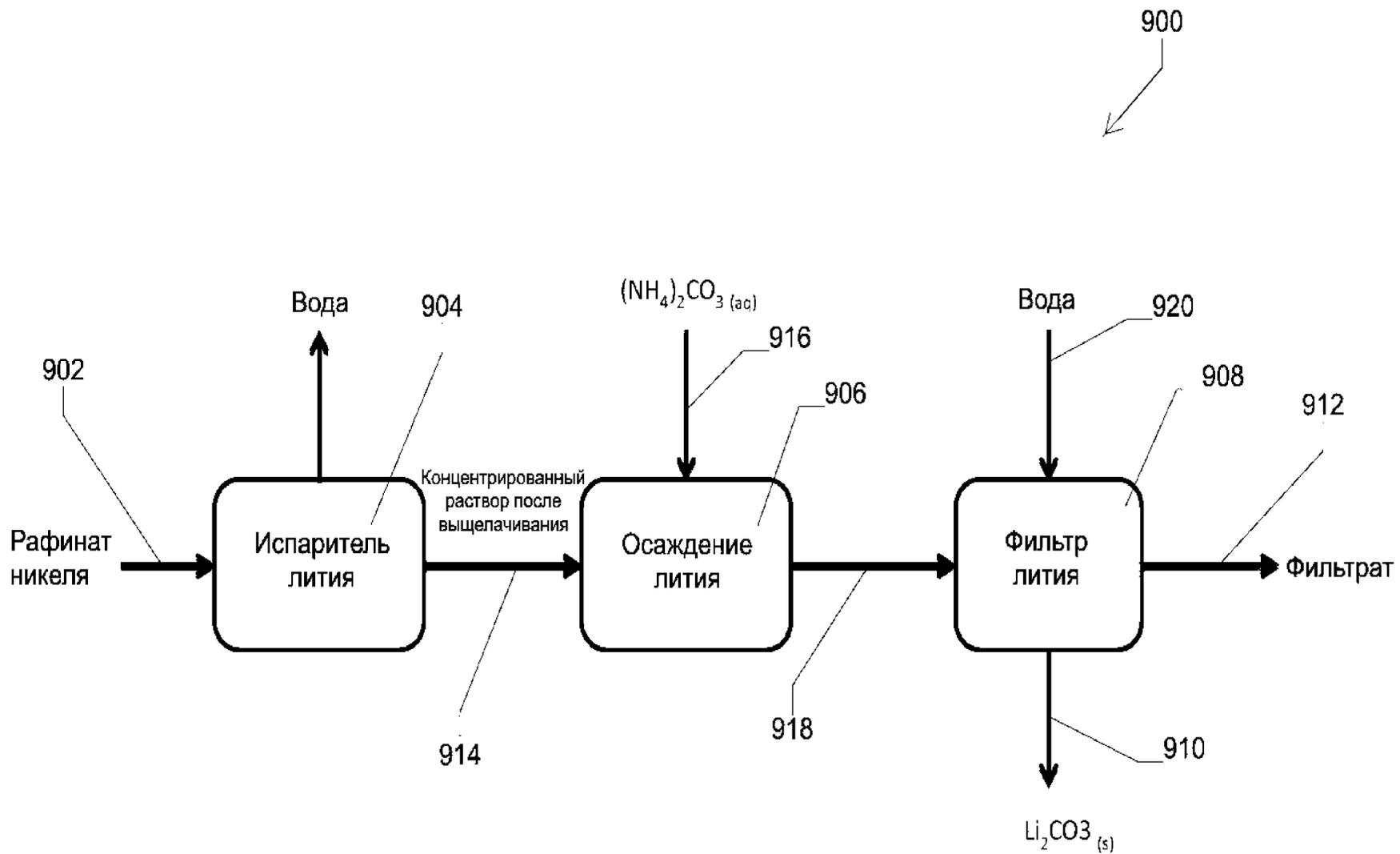
Фиг. 7а



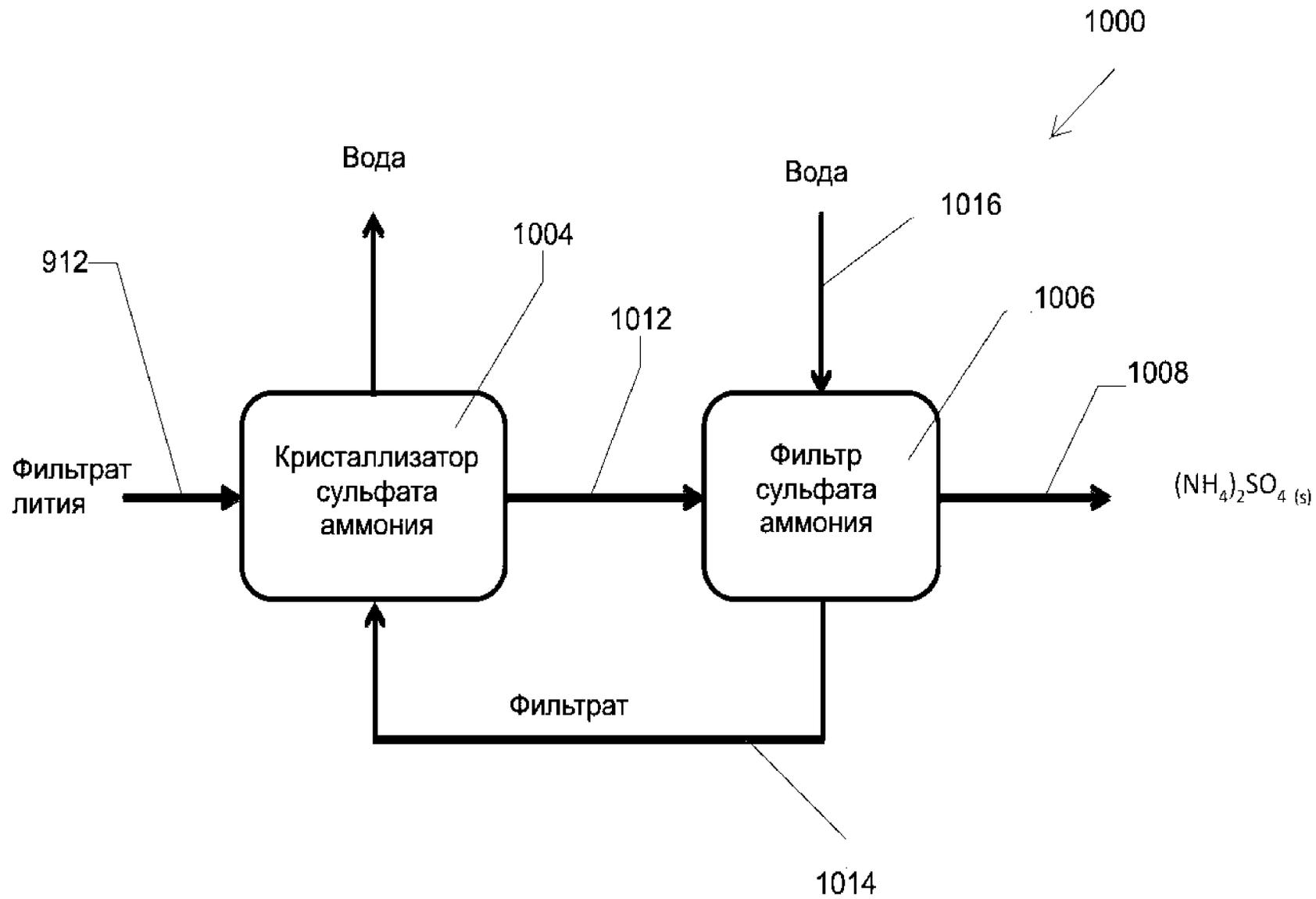
Фиг. 8

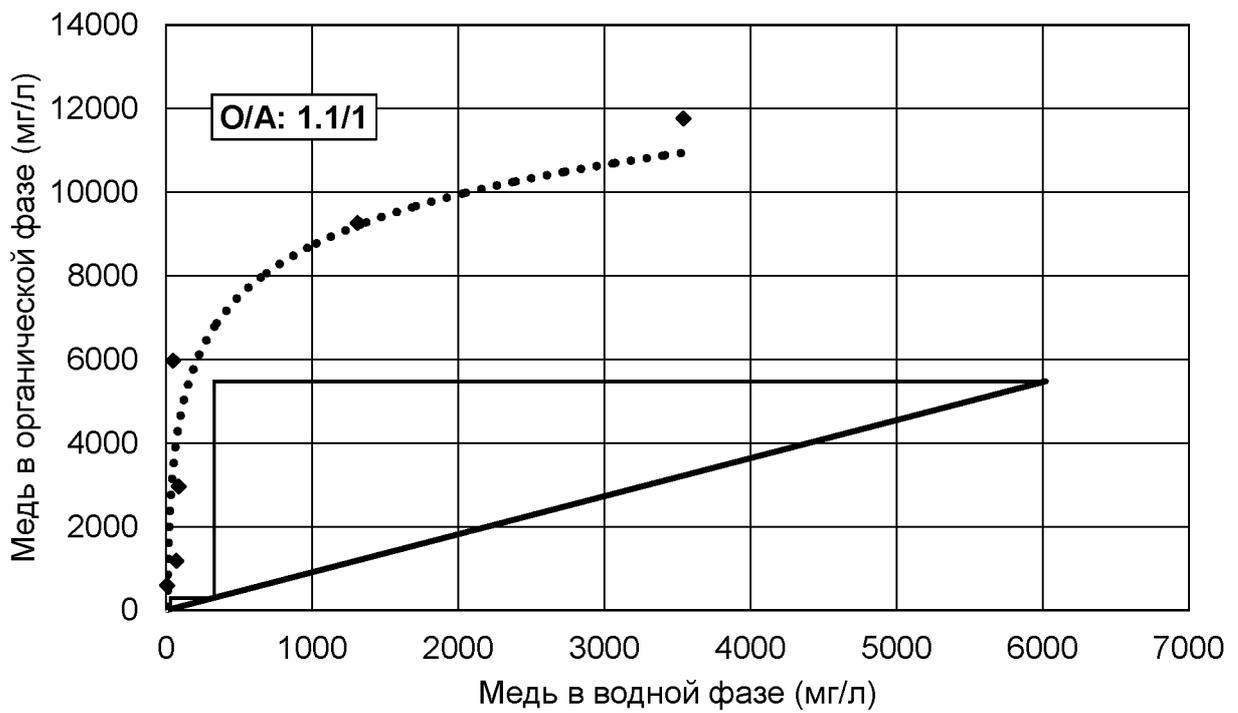


Фиг. 9

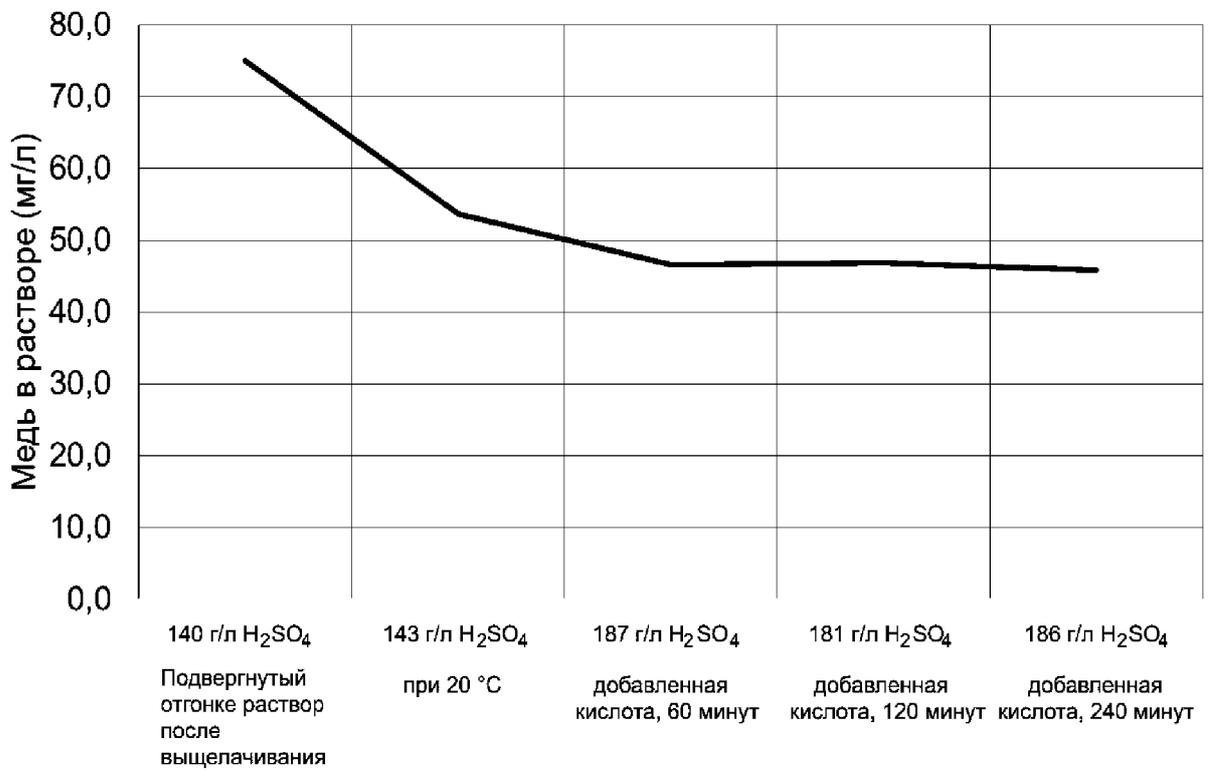


Фиг. 10

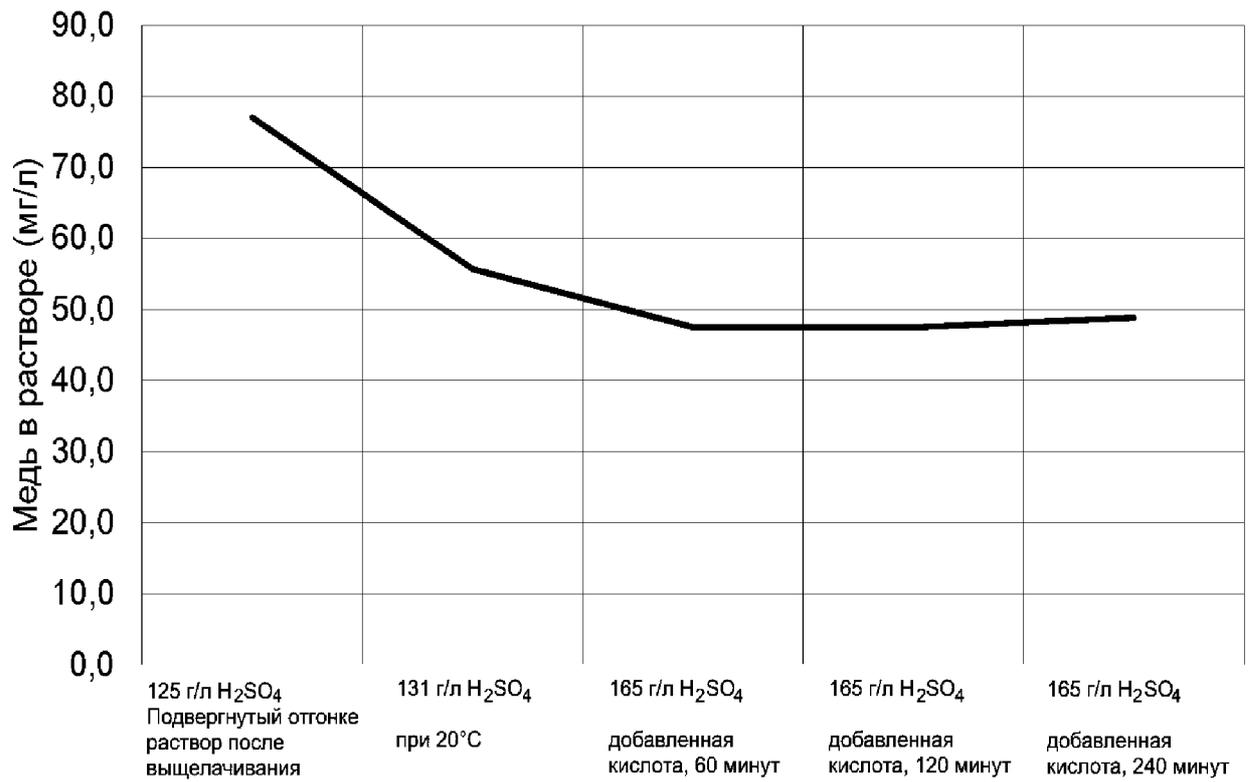




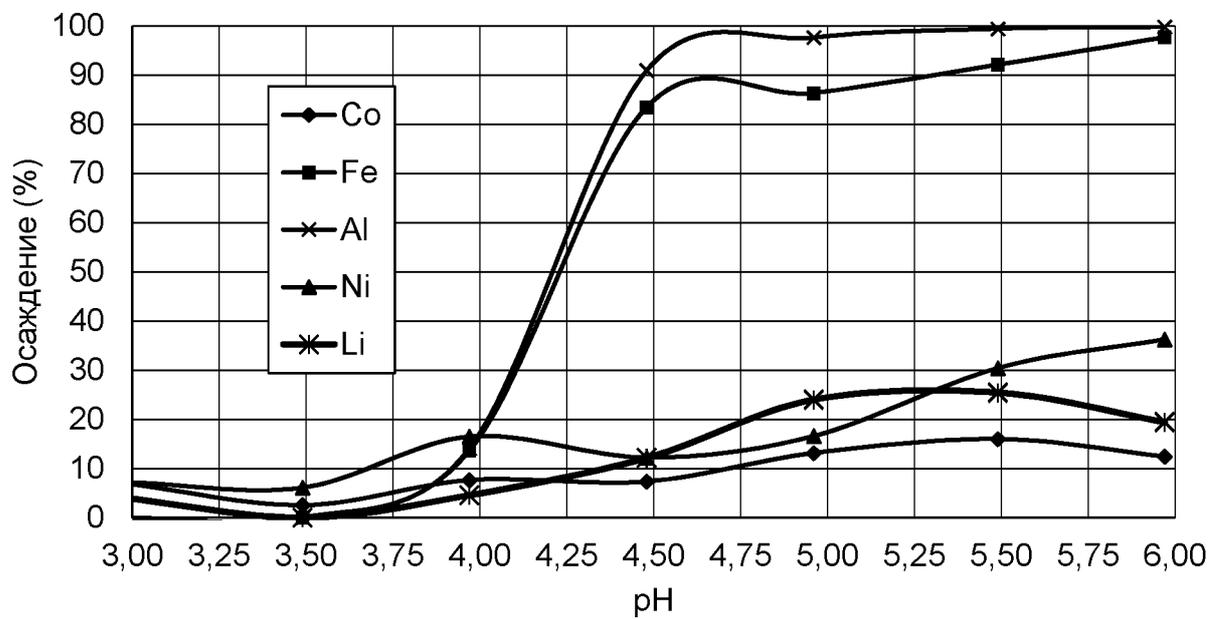
Фиг. 11



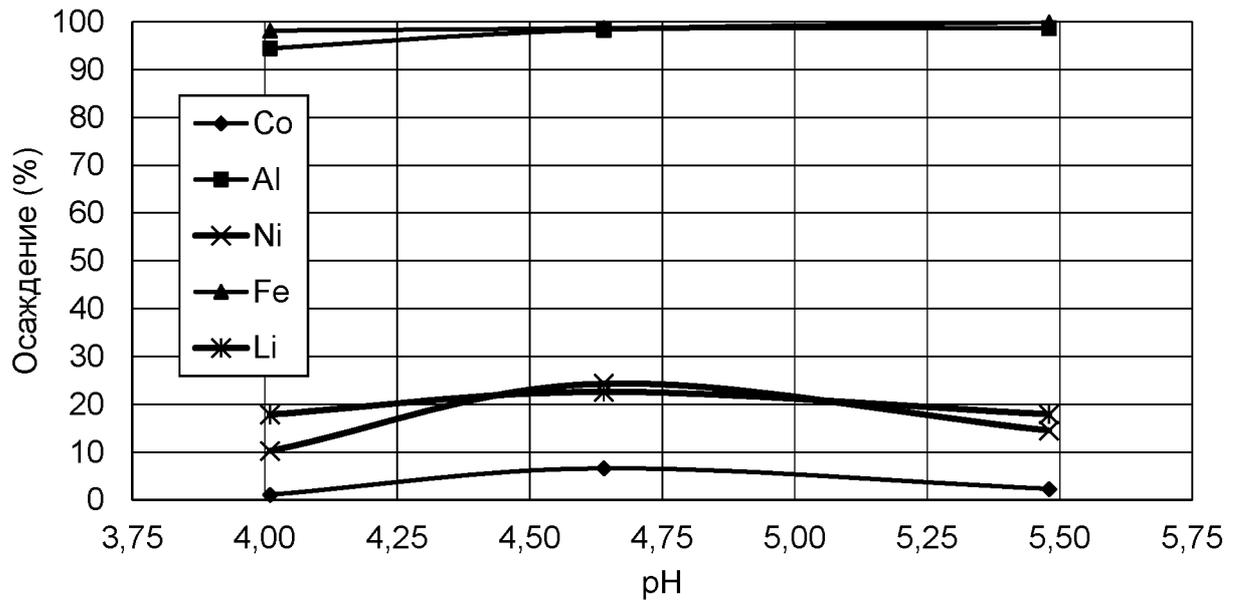
Фиг. 12



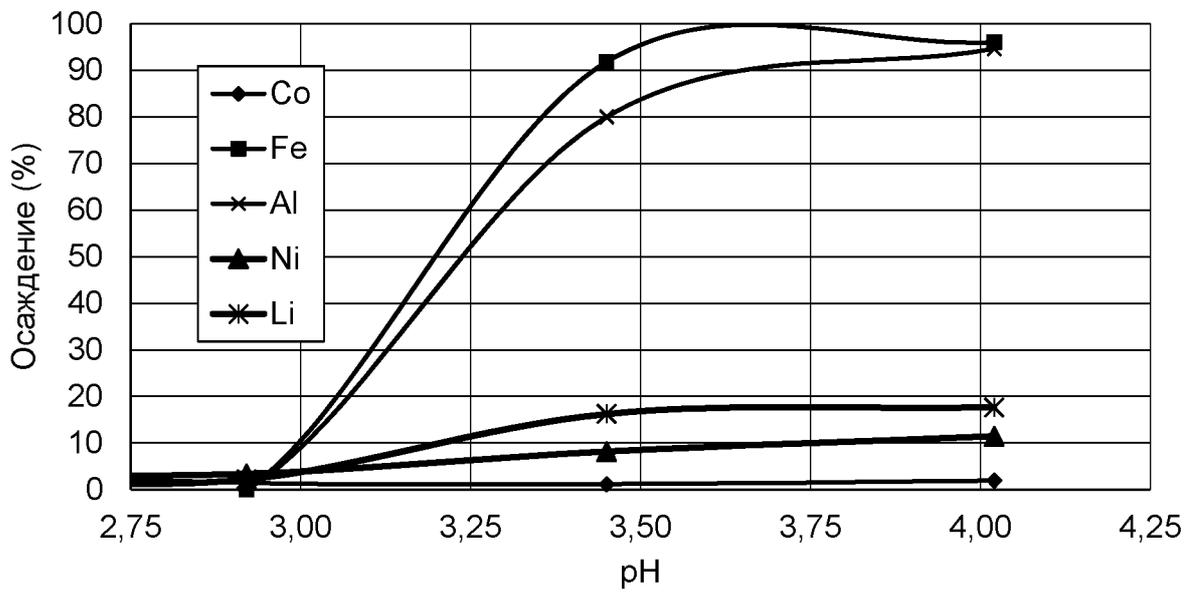
Фиг. 13



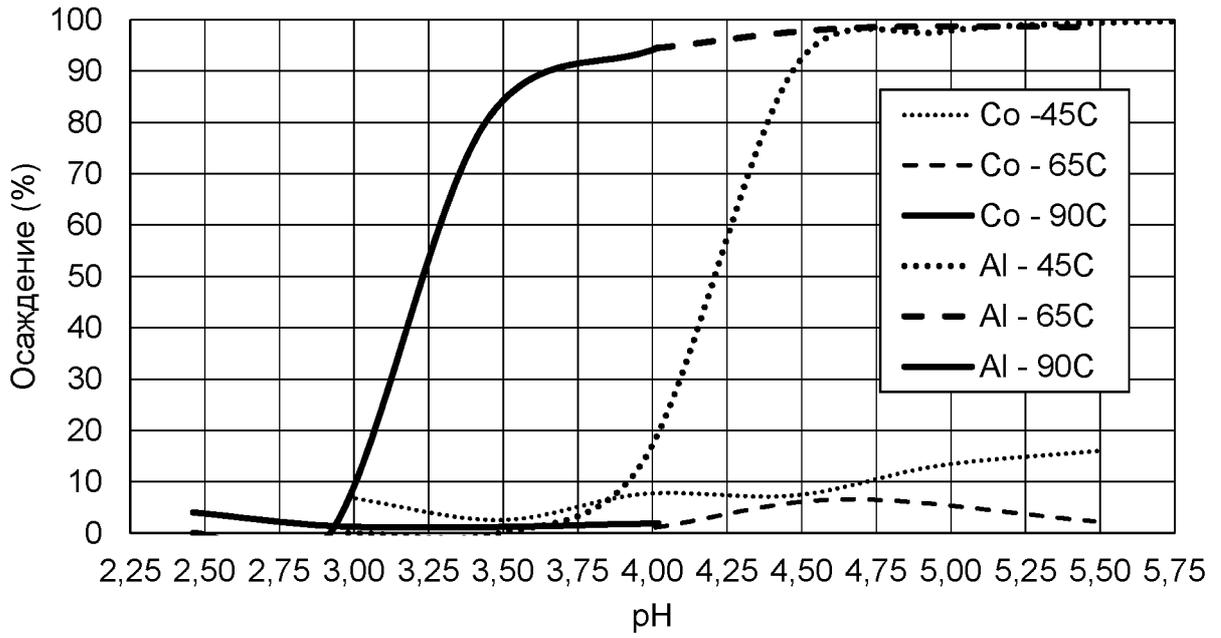
Фиг. 14



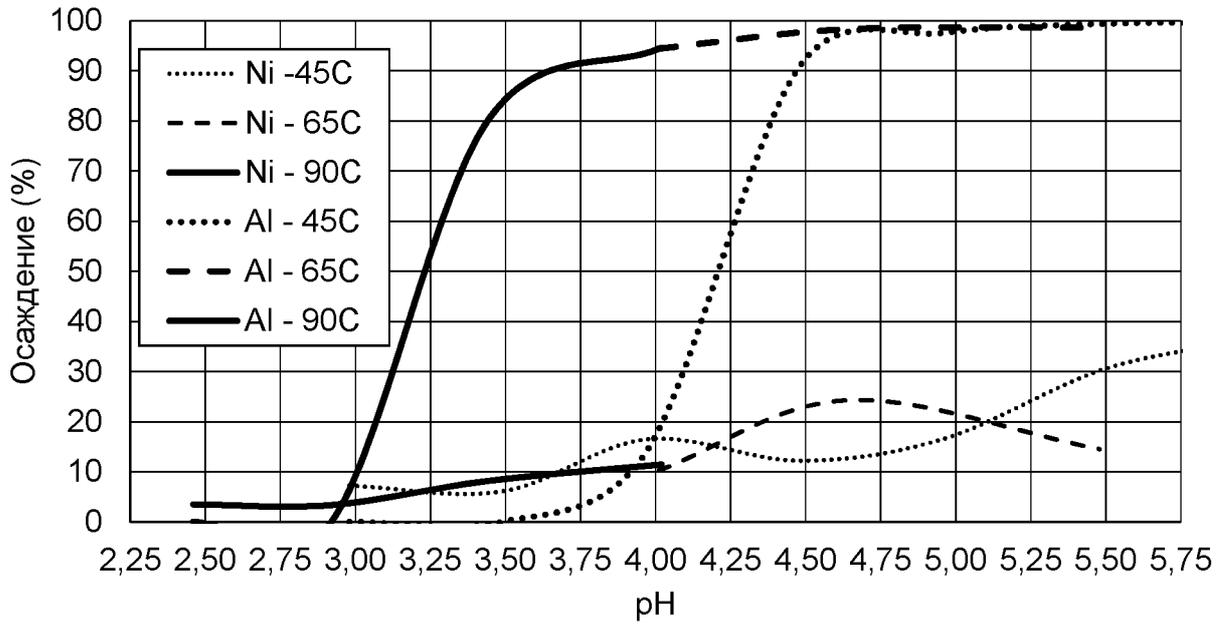
Фиг. 15



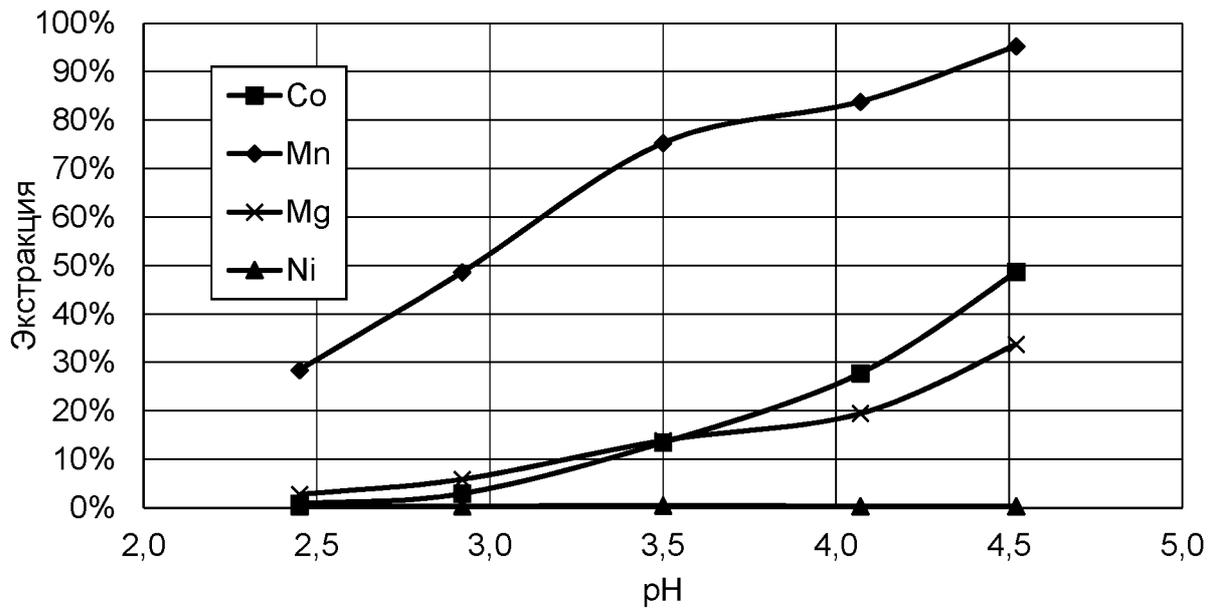
Фиг. 16



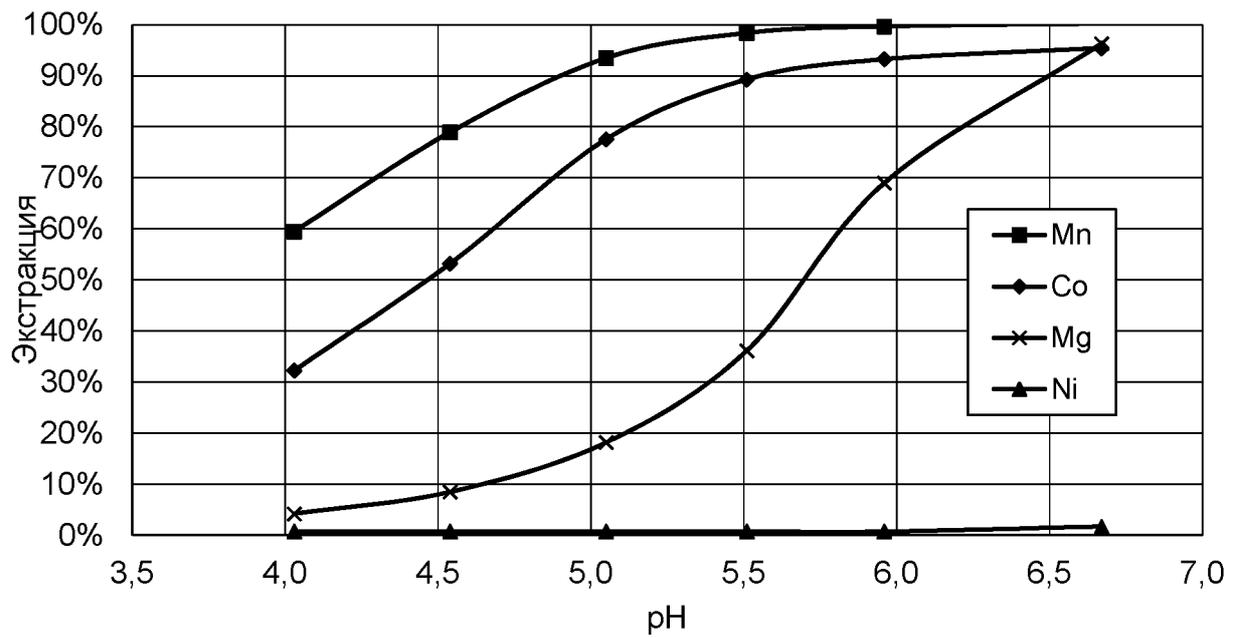
Фиг. 17



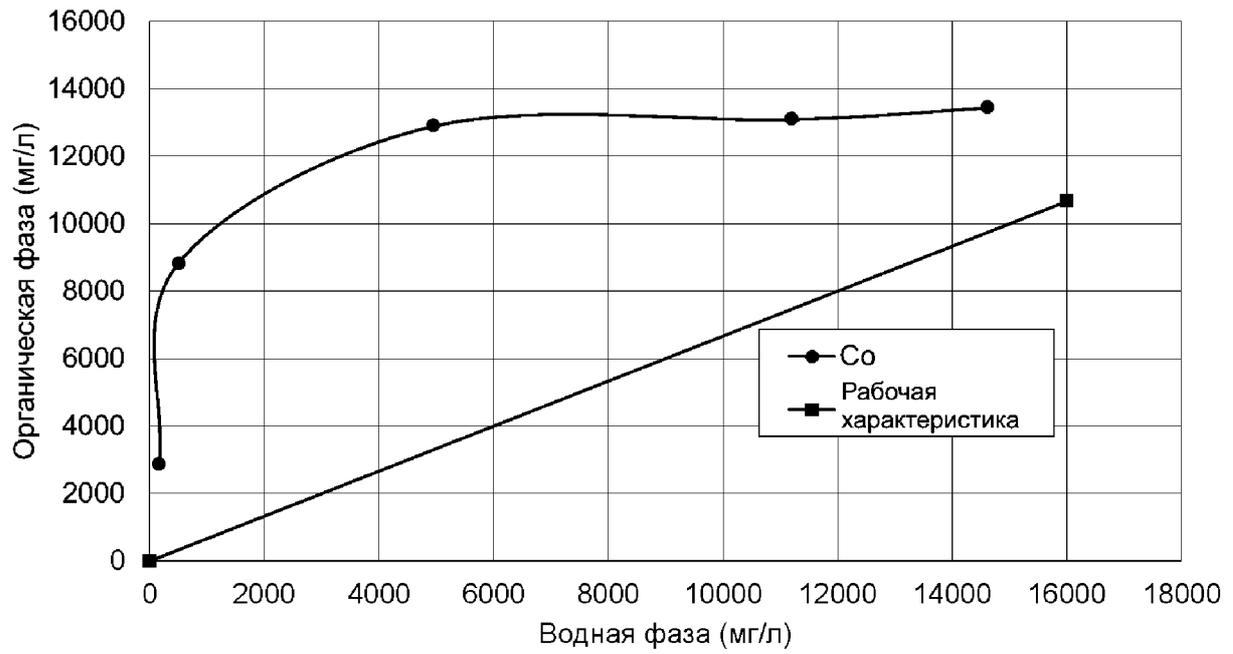
Фиг. 18



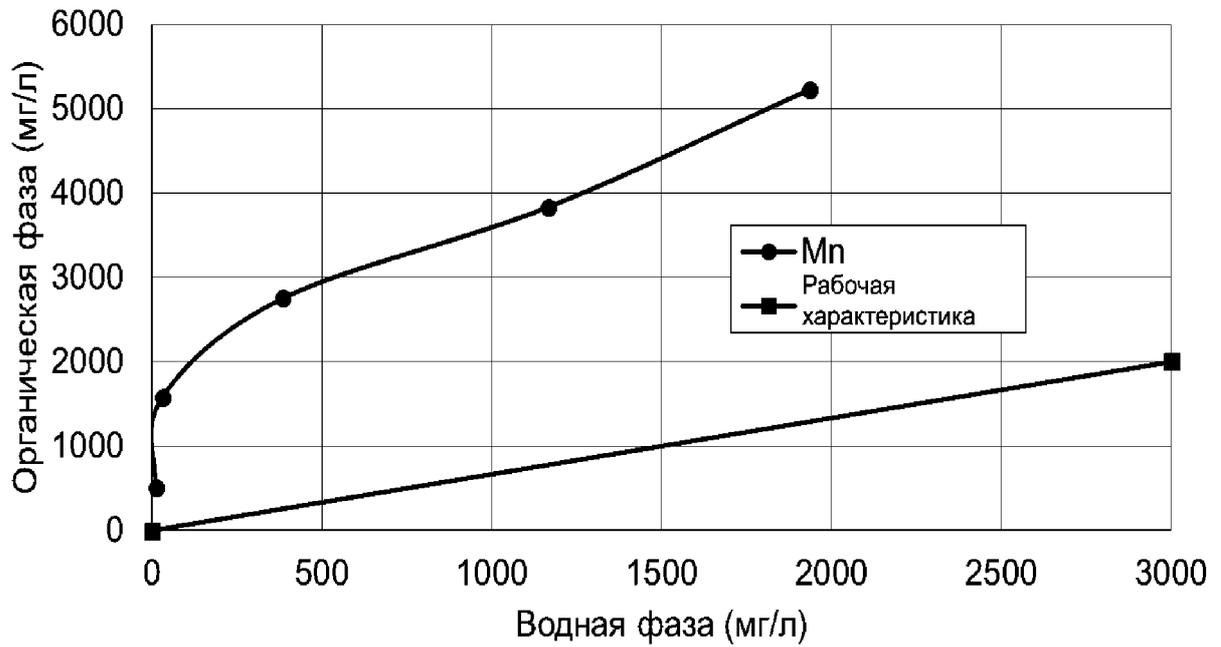
Фиг. 19



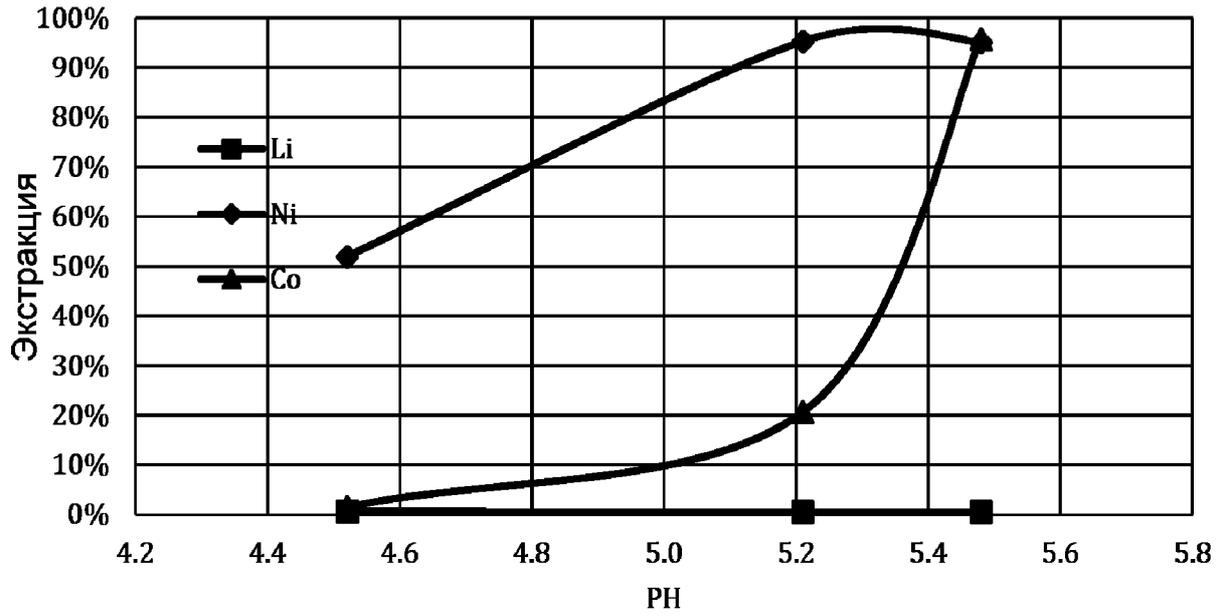
Фиг. 20



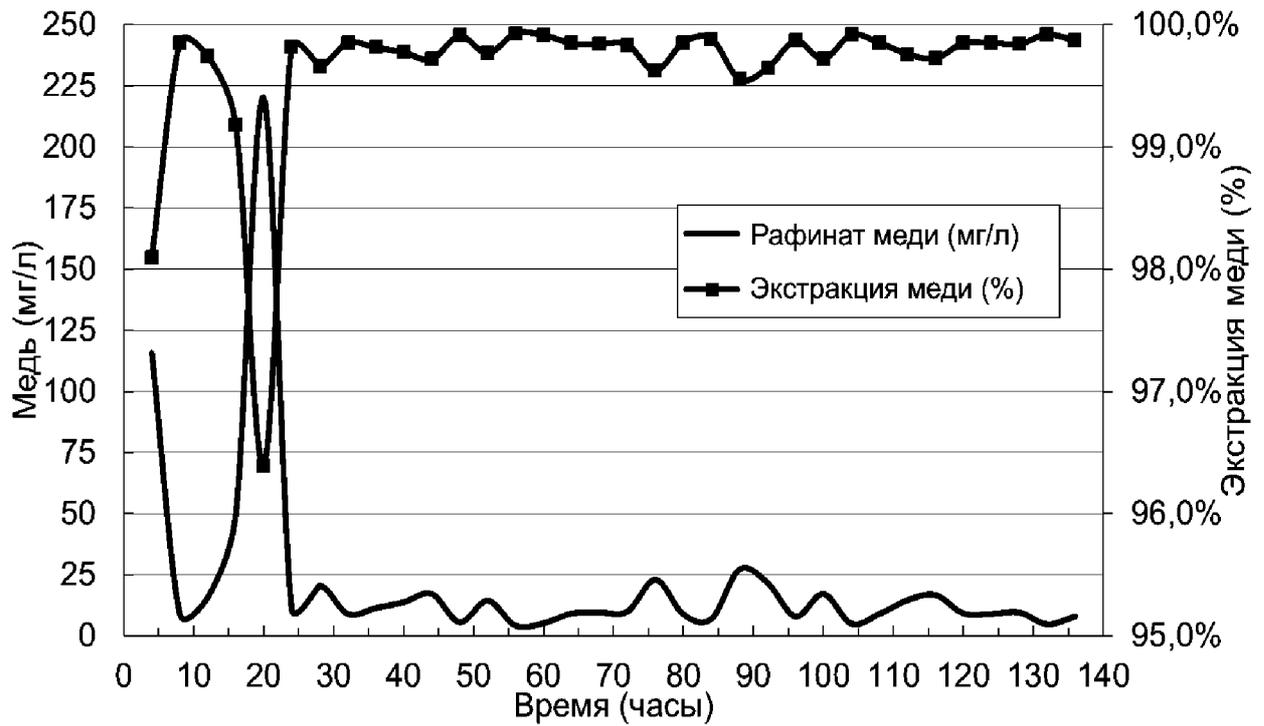
Фиг. 21



Фиг. 22



Фиг. 23



Фиг. 24