

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391125 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.08.08(22) Дата подачи заявки
2021.11.03

(51) Int. Cl. C22B 3/04 (2006.01)
C01B 17/96 (2006.01)
C01G 45/10 (2006.01)
C01G 51/10 (2006.01)
C01G 53/10 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C22B 26/20 (2006.01)
C22B 26/22 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА МЕТАЛЛА

(31) 63/109,227

(32) 2020.11.03

(33) US

(86) PCT/CA2021/051557

(87) WO 2022/094706 2022.05.12

(71) Заявитель:
ХЭТЧ ЛТД. (СА)

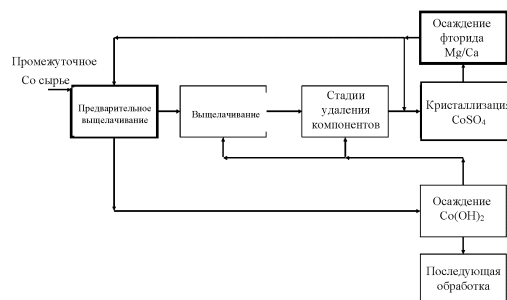
(72) Изобретатель:

Фрэйзер Роберт Джон, Фон Шрётер
Генри Кристиан Иммо, Машадо Марк
Джозеф (СА)

(74) Представитель:

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

(57) Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция, магния и/или лития, причем предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части любой из примесей из сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и любые оставшиеся примеси, и/или очистку раствора выщелачивания и удаление второй части любых оставшихся примесей, и кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла. Обработанный таким образом кристаллизованный сульфат металла может быть аккумуляторного качества или электролитического качества.



A1

202391125

202391125

A1

Способ обработки для кристаллизации сульфата металла

По этой заявке испрашивается приоритет от 3 ноября 2020 согласно дате подачи предварительной заявки США № 63/109227, содержание которой включено в данный документ во всей полноте посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение в общем относится к способам обработки. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способам обработки для кристаллизации сульфатов металлов.

Уровень техники

Непрерывные технологические усовершенствования, такие как электрификация транспорта, привели к увеличению спроса на аккумуляторы, такие как литий-ионные аккумуляторы. С этим растущим спросом на аккумуляторы растет спрос на материалы, из которых изготавливают аккумуляторы, такие как кристаллизованные сульфаты металлов.

Однако присутствие кальция, магния и/или лития в сырье, используемом для производства материалов для аккумуляторов, может привести к технологическим трудностям. Такие технологические трудности могут включать загрязнение конечных продуктов, более высокое потребление энергии и/или более объемные сливаемые технологические потоки. В процессах на основе сульфатных сред кальций может вызвать дополнительные проблемы из-за низкой растворимости солей сульфата кальция. Указанная низкая растворимость может привести к образованию технологических потоков, перенасыщенных сульфатом кальция, что приведет к нежелательному образованию твердых частиц внутри технологического оборудования.

Существует потребность в усовершенствованном способе обработки для удаления примесей при производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов.

Краткое описание чертежей

Воплощения настоящего изобретения описаны далее, только путем примеров, со ссылкой на приложенные чертежи.

На фиг. 1 показан способ обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием промежуточного Со сырья, которое содержит примеси кальция и/или магния.

На фиг. 2 показан одностадийный способ предварительного выщелачивания как часть способа обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием сырья, которое содержит примеси кальция и/или магния.

На фиг. 3 показан прямоточный многостадийный способ предварительного выщелачивания как часть способа обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием исходного сырья, которое содержит примеси кальция и/или магния.

На фиг. 4 показан противоточный многостадийный способ предварительного выщелачивания как часть способа обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием исходного сырья, которое содержит примеси кальция и/или магния.

На фиг. 5 показана стадия очистки, удаления примесей как часть способа обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием сырья, которое содержит примеси кальция и/или магния.

На фиг. 6 показан способ обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием сырья из черной массы, которое содержит литиевые примеси, где выделена стадия предварительного выщелачивания.

На фиг. 7 изображен способ обработки для кристаллизации сульфата металла с использованием сырья из черной массы, которое содержит литиевые примеси, что выделяет стадию прямой экстракции лития.

На фиг. 8 представлена общая блок-схема способа получения кристаллизованных сульфатов металлов.

На фиг. 9 показан способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий промежуточное сырье из смешанного гидроксидного осадка, которое содержит примеси кальция и/или магния.

Подробное описание

Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в этом документе, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в области, к которой относится данное изобретение.

Используемая в описании и формуле изобретения форма единственного числа включает ссылки во множественном числе, если контекст явно не требует иного.

Используемый в этом документе термин «содержащий» относится к перечислению, которое не является исчерпывающим и может включать или не включать любые другие дополнительные подходящие элементы, например, один или более дополнительных признаков, компонентов и /или ингредиентов, в зависимости от обстоятельств.

Используемый в этом документе термин «NMC» относится к никелю, марганцу и/или кобальту. Используемый в этом документе термин «сульфаты металлов» относится к любому одному сульфату из сульфата никеля, сульфата кобальта и/или сульфата марганца или их сочетанию. Кроме того, термин «гидроксиды металлов» относится к любому одному гидроксиду из гидроксида никеля, гидроксида кобальта и/или гидроксида марганца или их сочетанию.

Используемые в этом документе термины «кристаллизация», «кристаллизование» или «кристаллизованный» относятся к процессу образования кристаллической решетки, которая избирательно и медленно образуется из сульфатов металлов в растворе выщелачивания (или ПРВ), что приводит к получению чистого кристаллического соединения (по меньшей мере, как показывает дифракция рентгеновских лучей). Напротив, используемый в этом документе термин «осаждение» относится к процессу, характеризующемуся добавлением осаждающего или подщелачивающего реагента и образованием кристаллического или аморфного твердого вещества из раствора. Используемый в этом документе термин «совместная кристаллизация» или «совместное кристаллизование» относится к кристаллизации двух или более компонентов (например, сульфатов металлов, примесей и т.д.) из раствора совместно (например, в одно и то же время). Используемый в этом документе термин «селективная кристаллизация» или «селективная совместная кристаллизация» сульфатов металлов означает «селективную» кристаллизацию сульфата металла в отличие от большинства, если не от всех примесей или других компонентов; другими словами, «селективный» относится к образованию чистого кристаллизованного сульфата металла.

Используемый в этом документе термин «сырье» или «подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье» относится к твердому веществу, которое содержит по меньшей мере некоторые материалы, которые предпочтительно экстрагировать/выделить из указанного твердого вещества (твердых веществ) для дальнейшей обработки и/или использования в конечных продуктах, такие как металлы, предпочтительные в производстве материалов для аккумуляторов.

Используемый в этом документе термин «способ обработки» относится к способу, который может включать стадию предварительной обработки (например, предварительное

выщелачивание), стадию очистки, на которой раствор выщелачивания обрабатывают для удаления примесей (например, осаждение фтора, прямая экстракция лития) или их сочетание.

Используемый в настоящем документе термин «примесь» относится к компоненту сырья, который не является сульфатом металла, как описано в настоящем документе, или не способствует образованию сульфата металла или кристаллизованного сульфата металла, как описано в настоящем документе. Как используют здесь, «примесь», отделенная от сырья, может быть полезным, ценным или востребованным материалом.

Способы обработки сырья, содержащего примеси

В общем, настоящее изобретение обеспечивает способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий: предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция, магния и/или лития, причем предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья; очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, причем очистка возможно включает удаление второй части примесей из раствора выщелачивания, когда раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит примеси, и кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

Настоящее изобретение также в целом обеспечивает способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий: предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция, магния и/или лития, причем предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья; очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, при этом очистка возможно включает удаление второй части примесей из раствора выщелачивания, когда раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит примеси; кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном

растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

Кроме того, настоящее изобретение в целом обеспечивает способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий: выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция, магния и/или лития, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция, магния и/или лития; очистку раствора выщелачивания, причем очистка включает удаление части примесей, и кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

Настоящее изобретение также в целом обеспечивает способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий: выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция, магния и/или лития, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция, магния и/или лития; очистку раствора выщелачивания, причем очистка включает удаление части примесей; кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла включает кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения использование основной соли металла выше по потоку включает обратное превращение основной соли металла в оставшийся не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в оставшийся не кристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты перед кристаллизацией сульфата металла. В одном или более воплощениях подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для получения количества основной соли металла, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, подлежащей нейтрализации перед кристаллизацией сульфата металла.

В одном или более воплощениях один или более способов обработки по настоящему изобретению дополнительно включают кристаллизацию оставшегося не кристаллизованного сульфата металла.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска из кристаллизатора для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях кристаллизация сульфата металла дополнительно включает регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе посредством одной или более операций из регулирования скорости испарения воды из кристаллизатора и регулирования добавления воды в кристаллизатор для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения примесь включает натрий или калий, и т.д. В одном или более воплощениях настоящего изобретения сульфат металла включает сульфат никеля, сульфат кобальта или сульфат марганца. В одном или более воплощениях настоящего изобретения основная соль металла включает гидроксид металла. В одном или более воплощениях гидроксид металла включает гидроксид никеля, гидроксид кобальта или гидроксид марганца.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки по настоящему изобретению предусмотрен способ обработки, как показано на фиг. 8, в котором стадии выщелачивания и очистки включают предварительную обработку сырья, как описано в настоящем документе, с получением подвергнутого предварительному

выщелачиванию сырья и проведение стадий выщелачивания и очистки подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья с образованием очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла; стадия кристаллизации включает введение очищенного раствора выщелачивания в кристаллизатор и образование кристаллизованного сульфата металла (например, сульфатов никеля, марганца и/или кобальта) в маточном растворе, при этом маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла, и отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора, и стадия подщелачивания включает подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла, и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла, например, в качестве нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

Способы обработки сырья, содержащего примеси кальция и/или магния

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, причем предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;

очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла;

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, причем предварительная обработка включает

предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния из сырья, и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;

очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки, в котором раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть примесей кальция и/или магния из сырья, и очистка включает добавление источника фтора к раствору выщелачивания, проведение селективного взаимодействия источника фторида со второй частью примесей кальция и/или магния и образование фтористого соединения кальция и/или магния, и осаждение фтористого соединения кальция и/или магния из раствора выщелачивания.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки, в котором раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть примесей кальция и/или магния из сырья, и очистка включает стадию экстракции растворителем, на которой селективно экстрагируют по меньшей мере вторую часть примесей кальция и/или магния из раствора выщелачивания на или в реагент для экстракции растворителем. В одном или более воплощениях стадия экстракции растворителем дополнительно включает мокрую очистку примесей кальция и/или магния от реагента для экстракции растворителем.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, и получение раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния;

очистку раствора выщелачивания, причем очистка включает добавление источника фторида в раствор выщелачивания,

проведение селективного взаимодействия источника фторида с частью примесей кальция и/или магния с образованием фтористых соединений кальция и/или магния, и осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания;

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния;

очистку раствора выщелачивания, причем очистка включает

добавление источника фторида в раствор выщелачивания,

проведение селективного взаимодействия источника фторида с частью примесей кальция и/или магния с образованием фтористых соединений кальция и/или магния, и

осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания, и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния сырье включает промежуточное сырье. Промежуточное сырье представляет собой сырье, предварительно переработанное из исходного или неочищенного сырья. В одном или более воплощениях промежуточное сырье может содержать более низкие концентрации примесей после предварительной обработки, чем исходное неочищенное сырье. В одном или более воплощениях промежуточное сырье состоит из концентратов. В одном или более воплощениях промежуточное сырье включает металлосодержащие промежуточные сырьевые материалы. В одном или более

воплощениях металлосодержащие промежуточные сырьевые материалы состоят из гидроксидов металлов и/или смешанных гидроксидных осадков (СГО). В одном или более воплощениях металлосодержащие промежуточные сырьевые материалы, помимо примесей, таких как кальций и/или магний, содержат металлы, востребованные в производстве материалов для аккумуляторов, такие как кобальт, марганец и/или никель. В других воплощениях промежуточное сырье включает никелевые, марганцевые и/или кобальтовые промежуточные сырьевые материалы. В одном или более воплощениях кобальтовые промежуточные сырьевые материалы состоят из $\text{Co}(\text{OH})_2$ и/или смешанных гидроксидных осадков (СГО). В одном или более воплощениях кобальтовые промежуточные сырьевые материалы содержат, помимо примесей, таких как кальций и/или магний, металлы, востребованные в производстве материалов для аккумуляторов, такие как кобальт, марганец и/или никель. В одном или более воплощений марганцевые промежуточные сырьевые материалы состоят из $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и/или смешанных гидроксидных осадков (СГО). В одном или более воплощениях марганцевые промежуточные сырьевые материалы содержат, помимо примесей, таких как кальций и/или магний, металлы, востребованные в производстве материалов для аккумуляторов, такие как марганец, кобальт и/или никель. В одном или более воплощениях никелевые промежуточные сырьевые материалы содержат $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и/или смешанные гидроксидные осадки. В одном или более воплощениях никелевые промежуточные сырьевые материалы содержат, помимо примесей, таких как кальций и/или магний, металлы, востребованные в производстве материалов для аккумуляторов, такие как никель, марганец и/или кобальт.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья. В одном или более воплощениях выщелачивающий агент представляет собой кислый водный раствор. В одном или более воплощениях выщелачивающий агент получают путем добавления кислоты к сырью в воде до достижения рН от примерно 5 до примерно 9, или от примерно 5 до примерно 8, или от примерно 5 до примерно 7, или от примерно 6 до около 7. В одном или более воплощениях кислота представляет собой серную кислоту. В одном или более воплощениях способа выщелачивающий агент представляет собой концентрированный раствор сульфата кобальта. В одном или более воплощениях способа концентрированный

раствор сульфата кобальта имеет концентрацию ≥ 10 г/л, ≥ 20 г/л, ≥ 30 г/л, ≥ 40 г/л, ≥ 50 г/л, ≥ 60 г/л, ≥ 70 г/л, ≥ 80 г/л, ≥ 90 г/л, ≥ 100 г/л, ≥ 120 г/л, ≥ 140 г/л, ≥ 160 г/л, ≥ 180 г/л или ≥ 200 г/л, или имеет любую концентрацию от примерно 10 г/л до 200 г/л, или имеет концентрацию в любом диапазоне концентрации от 10 г/л до 200 г/л.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание исходного сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, предварительное выщелачивание проводят при рН от примерно 5 до примерно 9 или от примерно 5 до примерно 8 или от примерно 5 до примерно 7; или происходит при любом рН от примерно 5 до примерно 9; или проводят в любом диапазоне рН от примерно 5 до примерно 9. В одном или более воплощениях рН предварительного выщелачивания можно поддерживать путем добавления дополнительной кислоты во время процесса. В одном или более воплощениях предварительное выщелачивание проводят при температуре от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C , или от примерно 60°C до примерно 100°C , или от примерно 80°C до примерно 100°C , или от примерно 80°C до примерно 95°C , или при любой температуре от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C , или в любом диапазоне температур от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C .

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, предварительную обработку проводят как одностадийный процесс предварительного выщелачивания. В одном или более воплощениях одностадийный процесс предварительного выщелачивания включает добавление кислоты к сырью в воде с образованием кислого водного выщелачивающего агента, предварительное выщелачивание сырья при подходящей температуре (например, от температуры окружающей среды до примерно 100°C) и подходящем рН (например, от примерно 5 до примерно 9), образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и раствора, содержащего первую часть примесей кальция и/или магния, фильтрование и отделение подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья от раствора, содержащего примеси, и промывку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, предварительную обработку проводят как многостадийный процесс предварительного выщелачивания. В одном или более воплощениях многостадийный

процесс предварительного выщелачивания включает ряд одностадийных процессов предварительного выщелачивания, где каждый одностадийный процесс включает стадии образования выщелачивающего агента, предварительного выщелачивания исходного сырья, образования подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и раствора, содержащего первую часть примесей кальция и/или магния, и фильтрацию и промывку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, при этом подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье одного одностадийного процесса подают в следующий одностадийный процесс. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания включает два или три одностадийных процесса. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания проводят прямотоком, что включает контактирование и протекание сырья и выщелачивающего агента в одном и том же направлении. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания проводят противотоком, что включает контактирование и протекание сырья и выщелачивающего агента в противоположных направлениях.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, раствор, содержащий первую часть примесей кальция и/или магния, образуется в результате того, что примеси кальция и/или магния извлекают из сырья и растворяют в водных растворах выщелачивающего агента и/или кислых водных растворах во время предварительного выщелачивания. В одном или более воплощениях рН и температуру одностадийных или многостадийных процессов предварительного выщелачивания выбирают для селективного извлечения примесей кальция и/или магния, при этом по меньшей мере большая часть материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как металлы кобальт, марганец и/или никель, остается в подвергнутом предварительному выщелачиванию сырье. В одном или более воплощениях способа селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния обеспечивает удаление этой части примесей из сырья, таким образом образуя более чистое/очищенное подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье, которое затем можно использовать в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов, которые отвечают требованиям чистоты. В одном или более воплощениях способ обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов, которые отвечают требованиям чистоты в отношении примесей кальция и/или магния. В одном или более воплощениях кристаллизованные сульфаты металлов

включают кристаллизованные сульфат никеля, сульфат марганца и/или сульфат кобальта. В одном или более воплощениях способа селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния из сырья включает селективное извлечение от примерно 50% до примерно 99%, или от примерно 60% до примерно 99%, или от примерно 70% до примерно 99% или от примерно 80% до примерно 99% примесей кальция и/или магния в сырье.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, небольшое количество материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как металлы кобальт, марганец и/или никель можно извлекать из сырья во время предварительного выщелачивания и можно растворять в растворе, содержащем первую часть примесей кальция и/или магния. Для извлечения этих металлов раствор можно обработать основанием, таким как гидроксид металла (например, KOH или NaOH), для осаждения кобальта, марганца и/или никеля в виде $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и/или $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Затем $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и/или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно выделять и повторно вводить в процесс, а оставшийся раствор, содержащий первую часть примесей кальция и/или магния, можно направлять на дальнейшую переработку или утилизацию отходов.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, способ дополнительно включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья включает выщелачивание подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья в условиях, обеспечивающих образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях выщелачивание подвергнутого предварительному выщелачиванию в условиях, обеспечивающих получение раствора выщелачивания, включает выщелачивание в условиях, обеспечивающих получение продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе. Существует ряд условий выщелачивания, которые могут подходить для получения раствора выщелачиваемого (или ПРВ). Основываясь на типе или источнике обрабатываемого сырья, специалист в данной области техники сможет определить, какие условия выщелачивания следует выбрать и протестировать, чтобы подтвердить выбор и определить конкретные условия. Например, выщелачивание может происходить при

температуре и/или давлении окружающей среды или выше температуры и/или давления окружающей среды. Для сырья, содержащего СГО или черную массу, выщелачивание может происходить при температуре примерно 65°C и атмосферном давлении, например, с добавлением кислоты и восстанавливающих агентов.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья - последующее выщелачивание подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья может дополнительно включать выполнения ряда стадий удаления компонентов из раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла (или ПРВ), с образованием очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла. Тип и количество удаляемых компонентов зависит, по меньшей мере частично, от типа исходного сырья, из которого образуют раствор выщелачивания. При получении материалов для производства аккумуляторов, таком как получение кристаллизованных сульфатов металлов, существуют определенные технические характеристики продукта (например, пределы) для таких компонентов, которые допустимы; и любые такие компоненты, которые присутствуют в технологическом сырье, воде или реагентах в количестве, превышающем указанные технические характеристики продукта, должны быть уменьшены по концентрации. Примеры компонентов, подлежащих удалению, включают, помимо прочего, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), кобальт (Co), никель (Ni) или марганец (Mn). Существует множество подходящих способов удаления компонентов из раствора выщелачивания (или ПРВ). Такие способы включают, но не ограничиваются перечисленным, осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементацию. Выбор подходящего способа (и его рабочих условий) зависит, по меньшей мере частично, от типа и количества удаляемых компонентов, а также от технических характеристик конечного продукта (например, кристаллизованных сульфатов металлов), получаемого в процессе. Например, раствор выщелачивания можно подвергать ряду стадий удаления компонентов для удаления таких компонентов, как: Cu (например, посредством экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, путем осаждения и т.д.) и Zn (например, с помощью экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.).

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, предварительная обработка сырья может не обеспечивать удаление всех примесей кальция и/или магния, и как таковой раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, может дополнительно содержать вторую часть примесей кальция и/или магния из сырья. Таким образом, в одном или более воплощениях способа очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья дополнительно включает обработку очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и вторую часть примесей кальция и/или магния, на стадии очистки, удаления примесей для удаления по меньшей мере часть оставшихся примесей кальция и/или магния. В одном или более воплощениях стадия очистки, удаления примесей включает добавление источника фторида к раствору выщелачивания, проведение селективного взаимодействия источника фторида со второй (например, оставшейся) частью примесей кальция и/или магния и образование фтористых соединений кальция и/или магния, и осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях стадия очистки, удаления примесей включает стадию экстракции растворителем, на которой селективно экстрагируют по меньшей мере вторую часть примесей кальция и/или магния из раствора выщелачивания на или в реагент для экстракции растворителем. В одном или более воплощениях стадия экстракции растворителем дополнительно включает мокрую очистку реагента для экстракции растворителем от примесей кальция и/или магния.

В одном или более воплощениях одного из способов обработки примесей кальция и/или магния, где очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья включает добавление источника фторида в выщелачиваемый раствор, фтористые соединения кальция и/или магния, которые осаждаются, могут включать CaF_2 и/или MgF_2 . В одном или более воплощениях фтористые соединения кальция и/или магния выпадают в осадок из-за их низкой растворимости в водных растворах. В одном или более воплощениях добавляемый источник фторида растворим в водных растворах. В одном или более воплощениях добавляемый источник фторида представляет собой фтористый водород, фторид натрия, фторид кобальта, фторид аммония или их сочетание. В одном или более воплощениях количество добавляемого источника фторида может зависеть от количества примесей кальция и/или магния, оставшихся в растворе выщелачивания, и/или допуска процесса в отношении коррозионных свойств фтористых соединений (например, стойкость оборудования к коррозии и т.д.). В одном или более воплощениях количество

добавляемого источника фтора можно выбирать для селективного осаждения примесей кальция и/или магния, оставляя большую часть, если не все, металлы и/или материалы, востребованные для дальнейшей обработки и/или выделения, такие как не кристаллизованный сульфат металла (например, не кристаллизованный сульфат кобальта, сульфат марганца и/или сульфат никеля), например, для производства аккумуляторов.

В одном или более воплощениях одного из способов обработки примесей кальция и/или магния, где очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья включает экстракцию растворителем, экстракция растворителем может включать использование органических экстрагирующих агентов, реагентов для экстракции растворителем или их сочетания. В одном или более воплощениях органические экстрагирующие агенты, реагенты для экстракции растворителем включают органическую фазу экстракции растворителем. В одном или более воплощениях органические экстрагирующие агенты или реагенты для экстракции растворителем могут быть селективными относительно экстракции любого одного из кальция и/или магния, неблагородных металлов (например, меди, алюминия, цинка) и/или переходных металлов (например, никель, кобальт, марганец и др.), или их сочетания. В одном или более воплощениях реагент для экстракции растворителем может представлять собой Суапек 272® или его аналог. В одном или более воплощениях экстракция растворителем может происходить при кислотном pH. В одном или более воплощениях pH может составлять от примерно 4,5 до примерно 6 или от примерно 5 до примерно 5,5. В одном или более воплощениях, в которых экстракция растворителем дополнительно включает мокрую очистку, мокрая очистка может включать раствор для мокрой очистки. В одном или более воплощениях раствор для мокрой очистки может содержать раствор сульфата. В одном или более воплощениях раствор сульфата может представлять собой раствор сульфата металла, где металл может быть аналогичен металлу, подлежащему экстракции при очистке подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, или может быть таким же металлом. В одном или более воплощениях условия очистки можно выбирать для селективного удаления примесей кальция и/или магния из органического экстрагирующего агента или реагентов для экстракции растворителем, при этом оставляя большую часть, если не все металлы и/или материалы, востребованные для дальнейшей обработки ниже по потоку и/или выделения, такие как не кристаллизованный сульфат металла (например, не кристаллизованный сульфат кобальта, сульфат марганца и/или сульфат никеля). В одном или более воплощениях металлы и/или материалы, востребованные для дальнейшей обработки ниже по потоку и/или выделения, можно

реэкстрагировать из органического экстрагента или реагента для экстракции растворителем с использованием разбавленных кислых растворов, таких как разбавленные растворы серной кислоты. В одном или более воплощениях реэкстракцию можно проводить при рН от примерно 2 до примерно 4 или от примерно 3 до примерно 3,5. В одном или более воплощениях после экстракции, мокрой очистки и последующей реэкстракции востребованные металлы и/или материалы можно выделять по существу без примесей кальция и/или магния.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, в которых способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, стадию очистки, удаления примесей можно проводить при рН от примерно 3 до примерно 9, или от примерно 3 до примерно 7, или от примерно 3 до примерно 5; или от примерно 3 до примерно 4; или от примерно 3 до примерно 3,5; или от примерно 5 до примерно 6; или от примерно 5 до примерно 5,5; или при любом рН от примерно 3 до примерно 9; или в любом диапазоне рН от примерно 3 до примерно 9. В одном или более воплощениях рН на стадии очистки, удаления примесей можно поддерживать путем добавления дополнительной кислоты во время процесса. В одном или более воплощениях стадию очистки, удаления примесей можно проводить при температуре от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C, или от примерно 20°C до примерно 80°C, или от примерно 20°C до примерно 60°C, или от примерно 20°C до примерно 40°C; или при любой температуре от примерно 20°C до примерно 100°C; или в любом диапазоне температур от примерно 20°C до примерно 100°C.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки для примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, на стадии очистки, удаления примесей с селективным образованием и осаждением фтористых соединений кальция и/или магния или с селективной экстракцией растворителем примесей кальция и/или магния удаляют по меньшей мере часть примесей кальция и/или магния, которые могли остаться в подвергнутом предварительному выщелачиванию сырье после предварительной обработки и которые впоследствии перешли в раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла (т.е. вторую часть примесей кальция и/или магния). В одном или более воплощениях способа селективное удаление по меньшей мере второй части примесей кальция и/или магния обеспечивает удаление из раствора выщелачивания той части примесей, которая первоначально поступала из сырья и осталась в

подвергнутом предварительному выщелачиванию сырья, таким образом получая более чистый/очищенный раствор выщелачивания, который затем можно использовать в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов, которые отвечают требованиям чистоты. В одном или более воплощениях селективное удаление второй части примесей кальция и/или магния включает селективное удаление от примерно 50% до примерно 99%, или от примерно 60% до примерно 99%, или от примерно 70% до примерно 99% или от примерно 80% до примерно 99% примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания, которые первоначально находились в исходном сырье и оставались в подвергнутом предварительному выщелачиванию сырье.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, после осаждения фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания, затем их можно отфильтровать, возможно промыть и либо подвергнуть дальнейшей обработке, либо направить на утилизацию отходов. После удаления фтористых соединений кальция/магния раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, можно использовать для дальнейшей обработки.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, способ дополнительно включает удаление остаточного источника фторида из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях удаление остаточного источника фторида включает селективное взаимодействие остаточного источника фторида с источником кальция и образование фтористых соединений кальция, и осаждение фтористых соединений кальция из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях остаточный источник фторида удаляют по меньшей мере частично или полностью. В одном или более воплощениях фтористые соединения кальция содержат CaF_2 . В одном или более воплощениях источник кальция включает известняк, известь, гипс или их сочетание. В одном или более воплощениях способ дополнительно включает удаление остаточного источника кальция с помощью ионного обмена, экстракции растворителем или их сочетания.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, количество добавляемого источника фтора можно выбирать для удаления примесей кальция и/или магния до приемлемых уровней для последующих процессов. В одном или более воплощениях количество источника фторида, которое

остается в растворе выщелачивания (например, остаточный источник фторида), затем удаляют путем добавления соединений кальция (например, источника кальция), таких как известняк, или известь, или гипс, которые по существу не содержат магния. В одном или более воплощениях любое избыточное соединение (соединения) кальция, которое остается (если оно присутствует), можно затем отделить от не кристаллизованного сульфата металла в растворе выщелачивания, например, посредством ионного обмена, экстракции растворителем или их сочетания.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, способ дополнительно включает удаление остаточного источника фторида, причем удаление включает объединение раствора, содержащего первую часть примесей кальция и/или магния со стадии предварительного выщелачивания, с потоком, выпускаемым из кристаллизатора (более подробно описанным ниже), который содержит остаточный источник фторида, проведение селективного взаимодействия остаточного источника фторида с первой частью примесей кальция и/или магния и образование фтористых соединений кальция и/или магния, и осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из выпускаемого потока. В одном или более воплощениях остаточный источник фторида удаляют по меньшей мере частично или полностью. В одном или более воплощениях фтористые соединения кальция содержат CaF_2 .

В одном или более воплощениях способа обработки способ включает выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния. В одном или более воплощениях способа выщелачивание сырья включает выщелачивание в условиях, обеспечивающих образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния. В одном или более воплощениях выщелачивание сырья в условиях, обеспечивающих образование раствора выщелачивания, включает выщелачивание в условиях, обеспечивающих получение продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе. Существует ряд условий выщелачивания, которые могут быть подходящими для получения раствора выщелачивания (или ПРВ). Основываясь на типе или источнике обрабатываемого сырья, специалист в данной области техники сможет определить, какие условия выщелачивания следует выбрать и протестировать, чтобы подтвердить выбор и определить конкретные условия.

В одном или более воплощениях способов обработки, где способ включает выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, способ дополнительно включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния. В одном или более воплощениях способа очистка раствора выщелачивания может включать проведение ряда стадий удаления компонентов из раствора выщелачивания (или ПРВ), содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, с получением очищенного раствора выщелачивания. Тип и количество удаляемых компонентов зависит, по меньшей мере, частично, от типа сырья, из которого образуют раствор выщелачивания. При получении материалов для производства аккумуляторов, таком как получение кристаллизованных сульфатов металлов, существуют определенные технические характеристики продукта (например, пределы) для таких компонентов, которые допустимы; и любые такие компоненты, которые присутствуют в технологическом сырье, воде или реагентах в количестве, превышающем указанные технические характеристики продукта, должны быть уменьшены по концентрации. Примеры компонентов, подлежащих удалению, включают, помимо прочего, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), кобальт (Co), никель (Ni) или марганец (Mn). Существует много подходящих способов удаления компонентов из раствора выщелачивания (или ПРВ). Такие способы включают, но не ограничиваются перечисленным, осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементацию. Выбор подходящего способа (и его рабочих условий) зависит, по меньшей мере частично, от типа и количества удаляемых компонентов, а также от технических характеристик конечного продукта (например, кристаллизованных сульфатов металлов), получаемого в способе. Например, раствор выщелачивания можно подвергать ряду стадий удаления компонентов для удаления таких компонентов, как: Cu (например, посредством экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, посредством осаждения и т.д.) и Zn (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.).

В одном или более воплощениях способа обработки, где способ обработки включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, очистка раствора выщелачивания дополнительно включает обработку очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния на стадии очистки, удаления примесей для удаления по меньшей мере части примесей кальция и/или

магния. В одном или более воплощениях стадия очистки, удаления примесей включает добавление источника фторида к раствору выщелачивания, проведение селективного взаимодействия источника фторида с частью примесей кальция и/или магния с образованием фтористых соединений кальция и/или магния и осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания.

В одном или более воплощениях способа обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, фтористые соединения кальция и/или магния, которые выпадают в осадок, включают CaF_2 и/или MgF_2 . В одном или более воплощениях фтористые соединения кальция и/или магния выпадают в осадок из-за их низкой растворимости в водных растворах. В одном или более воплощениях добавляемый источник фторида растворим в водных растворах. В одном или более воплощениях добавляемый источник фтора представляет собой фтористый водород, фторид натрия, фторид кобальта, фторид аммония или их сочетание. В одном или более воплощениях количество добавляемого источника фтора может зависеть от количества примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания и/или допуска процесса в отношении коррозионных свойств фтористых соединений (например, стойкость оборудования к коррозии и т.д.). В одном или более воплощениях количество добавляемого источника фтора можно выбирать для селективного осаждения примесей кальция и/или магния, при этом оставляя по меньшей мере большинство материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как не кристаллизованный сульфат металла (например, не кристаллизованный сульфат кобальта, сульфат марганца и/или сульфат никеля).

В одном или более воплощениях способа обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, стадию очистки, удаления примесей проводят при pH от примерно 3 до примерно 9, или от примерно 3 до примерно 7, или от примерно 3 до примерно 5, или проводят при любом pH от примерно 3 до примерно 9, или проводят в любом диапазоне pH от примерно 3 до примерно 9. В одном или более воплощениях pH на стадии очистки, удаления примесей можно поддерживать путем добавления дополнительной кислоты в ходе процесса. В одном или более воплощениях стадию очистки, удаления примесей проводят при температуре примерно от температуры окружающей среды до примерно 100°C , или от примерно 20°C до примерно 80°C , или от примерно 20°C до примерно 60°C , или примерно от 20°C до примерно 60°C , или примерно от 20°C до примерно 40°C , или

при любой температуре от примерно 20°C до примерно 100°C, или в любом диапазоне температур от примерно 20°C до примерно 100°C.

В одном или более воплощениях способа обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, на стадии очистки, удаления примесей с селективным образованием и осаждением фтористых соединений кальция и/или магния удаляют по меньшей мере часть примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния. В одном или более воплощениях способа при селективном удалении по меньшей мере части примесей кальция и/или магния из раствора выщелачивания удаляют ту часть примесей, которые поступили из сырья, таким образом получая более чистый/очищенный раствор выщелачивания, который можно затем использовать в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов, отвечающих требованиям чистоты. В одном или более воплощениях селективное удаление части примесей кальция и/или магния включает селективное удаление от примерно 50% до примерно 99%, или от примерно 60% до примерно 99%, или от примерно 70% до примерно 99%, или примерно 80% до примерно 99% примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания, которые изначально находились в сырье.

В одном или более воплощениях способа обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, после осаждения фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания, затем их можно фильтровать, возможно промывать и либо подвергать дальнейшей обработке, либо направлять на утилизацию отходов. После удаления фтористых соединений кальция и/или магния раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, можно использовать для дальнейшей обработки.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, способ дополнительно включает удаление остаточного источника фторида из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях удаление остаточного источника фторида включает проведение селективного взаимодействия остаточного источника фторида с источником кальция и образование фтористых соединений кальция, и осаждение фтористых соединений кальция из раствора выщелачивания. В одном или

более воплощениях остаточный источник фторида удаляют по меньшей мере частично или полностью. В одном или более воплощениях фтористые соединения кальция содержат CaF_2 . В одном или более воплощениях источник кальция включает известняк, известь, гипс или их сочетание. В одном или более воплощениях способ дополнительно включает удаление остаточного источника кальция посредством ионного обмена, экстракции растворителем или их сочетания.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, добавляемое количество источника фторида можно выбирать для удаления примесей кальция и/или магния до приемлемых уровней для последующих процессов. В одном или более воплощениях количество источника фторида, которое остается в растворе выщелачивания (например, остаточный источник фторида), затем удаляют путем добавления соединений кальция (например, источника кальция), таких как известняк, или известь, или гипс, которые по существу не содержат магния. В одном или более воплощениях любое избыточное соединение (соединения) кальция, которое остается (если оно присутствует), можно затем отделить от не кристаллизованного сульфата металла в растворе выщелачивания, например, посредством ионного обмена, экстракции растворителем или их сочетаний.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния способ дополнительно включает кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла. В одном или более воплощениях кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает введение очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, в кристаллизатор в условиях, достаточных для селективной кристаллизации не кристаллизованного сульфата металла. В одном или более воплощениях селективная кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла может включать селективную кристаллизацию любого одного сульфата из NiSO_4 , CoSO_4 и/или MnSO_4 или их сочетания из раствора (например, с помощью кристаллизатора с принудительной циркуляцией под вакуумом и т.д. относительно марганца и т.д. в зависимости от сырьевого материала) с получением кристаллизованных сульфатов металлов в маточном растворе. Эти кристаллизованные сульфаты металлов затем можно выпускать из кристаллизатора, таким образом выделяя их из маточного раствора. Если одного цикла кристаллизации (например, с

использованием одного кристаллизатора) недостаточно для получения кристаллизованных сульфатов металлов (что может произойти, например, с более загрязненными сырьевыми материалами), кристаллы, выгруженные из кристаллизатора, можно растворять в чистой воде перед введением во второй цикл кристаллизации (например, с использованием второго кристаллизатора) для перекристаллизации.

Различные типы кристаллизаторов могут быть подходящими для воздействия на селективную кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания. Такие кристаллизаторы включают, но не ограничиваются перечисленным, испарительные кристаллизаторы, кристаллизаторы с принудительной циркуляцией (ПЦ), кристаллизаторы с косвенной принудительной циркуляцией (КПЦ) и кристаллизаторы с перегородкой с отводной трубой (ПОТ). Условия и параметры работы таких кристаллизаторов можно выбирать в зависимости от типа и чистоты кристаллизуемого сульфата металла и/или типа и концентрации примесей в растворе выщелачивания. Например, выпуск маточного раствора из кристаллизатора в процессе кристаллизации и скорость, с которой происходит выпуск, могут повлиять на чистоту кристаллизованного сульфата металла, например, путем селективного ингибирования кристаллизации примесей. Выбор скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации конкретной примеси относится к установке скорости выпуска из кристаллизатора в пределах диапазона возможных скоростей выпуска, которая ингибирует кристаллизацию конкретной примеси в большей степени, чем она ингибирует кристаллизацию другой примеси. Скорость выпуска можно выбирать таким образом, чтобы максимально ингибировать кристаллизацию конкретной примеси. Примеси могут представлять собой натрий, калий и т.д. Использование более высокой скорости выпуска маточного раствора помогает поддерживать более низкие концентрации примесей и других компонентов в маточном растворе, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Кроме того, растворимость примесей может зависеть от температуры, следовательно, выбор температуры кристаллизатора, а также скорости выпуска из кристаллизатора может быть эффективным для управления чистотой кристаллизуемого сульфата (сульфатов) металла. Растворимость примесей также может зависеть от количества свободной воды, присутствующей в растворе выщелачивания и/или маточном растворе, следовательно, управление уровнями воды в кристаллизаторе может быть эффективным средством управления чистотой кристаллизуемого сульфата (сульфатов) металла. Например, в некоторых случаях сульфат металла кристаллизуется из раствора в виде гидратов сульфата металла (т.е. кристаллизованные сульфаты металлов и

молекулы воды, объединенные в определенном соотношении как неотъемлемая часть кристалла), что снижает концентрацию воды в маточном растворе. При уменьшении концентрации свободной воды концентрация примесей (например, натрия, калия и т.д.) в маточном растворе также может увеличиваться до такой степени, что они кристаллизуются из раствора и влияют на чистоту кристаллизующихся сульфатов металлов. Однако, если к раствору выщелачивания и/или маточному раствору добавляют достаточное количество воды в кристаллизаторе, или если такое количество избыточной воды остается в растворе выщелачивания после предшествующей обработки (например, по меньшей мере столько воды, сколько ожидают потерять из-за образования гидрата), присутствие этой свободной воды может препятствовать кристаллизации примесей из раствора.

После кристаллизации маточный раствор может все еще содержать нежелательные соли/металлы (например, Li_2SO_4 , Mg , Na и т.д.), а также оставшийся не кристаллизованный сульфат металла. Для селективного извлечения оставшихся не кристаллизованных сульфатов металлов из оставшихся в растворе нежелательных материалов маточный раствор «выпускают» из кристаллизатора и подщелачивают для превращения не кристаллизованного сульфата металла в нерастворимую основную соль металла (например, гидроксиды металлов, такие как $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.). Образовавшаяся основная соль металла (например, гидроксиды металлов) осаждается из маточного раствора и может быть выделена из маточного раствора путем фильтрации. Например, основную соль металла можно выделить путем фильтрации, сгущения и фильтрации или центрифугирования. Полученные в результате осажденные гидроксиды металлов также можно промывать или повторно суспендировать с образованием суспензии, но затем их используют выше по потоку для нейтрализации кислот, введенных на стадиях выщелачивания и/или удаления компонентов процесса, таким образом превращая гидроксиды металлов обратно в не кристаллизованные сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены посредством кристаллизации ниже по потоку. Использование основной соли металла (например, гидроксида металла) в качестве нейтрализующего агента снижает и/или устраняет необходимость введения внешних нейтрализующих агентов; это снижает использование реагентов (и связанные с этим затраты), а также уменьшает и/или устраняет дополнительные источники примесей, которые могут повлиять на чистоту продукта (например, катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} из внешнего нейтрализующего агента), которые в противном случае потребовали бы более высокой скорости выпуска из кристаллизатора, чтобы избежать совместного

осаждения примесей и загрязнения кристаллизованных сульфатов металлов. В некоторых случаях, чтобы гарантировать наличие достаточного количества основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, доступных для использования в качестве нейтрализующего агента, скорость, с которой маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают с образованием гидроксидов металлов, можно регулировать таким образом, чтобы количество образующихся гидроксидов металлов было по меньшей мере приблизительно эквивалентно или приблизительно эквивалентно количеству кислоты, вводимой на стадиях выщелачивания и/или очистки. Кроме того, использование основных солей металлов (например, гидроксидов металлов) в качестве нейтрализующего агента превращает соли основных металлов обратно в сульфаты металлов в растворе выщелачивания. Раствор выщелачивания, содержащий преобразованные сульфаты металлов, затем поступает в кристаллизатор, в котором преобразованные сульфаты металлов могут быть кристаллизованы и выделены из маточного раствора. Этот цикл выделения и подщелачивания маточного раствора для превращения не кристаллизованных сульфатов металлов в растворе в основные соли металлов и использования этих основных солей металлов в качестве нейтрализующих агентов для преобразования основных солей металлов обратно в сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены путем кристаллизации, может повысить выход выделенных кристаллизованных сульфатов металлов, полученных из определенного сырья.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает кристаллизацию сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях использование основной соли металла выше по потоку включает обратное превращение основной соли металла в не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в не кристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более

воплощениях основная соль металла включает гидроксид металла. В одном или более воплощениях гидроксид металла включает любой один гидроксид из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца, или их сочетание.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает предварительную обработку сырья и очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, образованный очисткой подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, может включать очищенный раствор выщелачивания, который вводят в кристаллизатор; или он может представлять собой маточный раствор, отобранный из кристаллизатора. Таким образом, в одном или более воплощениях способа стадию очистки, удаления примесей с селективным образованием и осаждением фтористых соединений кальция и/или магния можно выполнять с раствором выщелачивания перед его введением в кристаллизатор, или эту стадию можно выполнять с маточным раствором.

В одном или более воплощениях способа обработки примесей кальция и/или магния, где способ включает выщелачивание сырья и очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния, раствор выщелачивания может включать очищенный раствор выщелачивания, который вводят в кристаллизатор, или он может представлять собой маточный раствор, отобранный из кристаллизатора. Таким образом, в одном или более воплощениях способа стадию очистки, удаления примесей с селективным образованием и осаждением фтористых соединений кальция и/или магния можно выполнять с раствором выщелачивания перед его введением в кристаллизатор, или эту стадию можно выполнять с маточным раствором.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, обеспечивают способ обработки, как показано на фиг. 1, в котором сырье представляет собой промежуточное сырье, содержащее Со; сырье предварительно выщелачивают для удаления первой части примесей кальция и/или магния и образования подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и раствора, содержащего примеси кальция и/или магния; раствор, содержащий примеси, подщелачивают для осаждения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для использования выше по потоку в процессе; подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье затем выщелачивают и подвергают стадиям удаления компонентов; очищенный раствор выщелачивания, содержащий не

кристаллизованный сульфат металла, вводят в кристаллизатор и выкристаллизовывают CoSO_4 , и стадию очистки, удаления примесей с селективным образованием и осаждением фтористых соединений кальция и/или магния осуществляют с маточным раствором, отводимым из кристаллизатора, для удаления второй части примесей кальция и/или магния.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, обеспечивают одностадийный процесс предварительного выщелачивания, как показано на фиг. 2, где промежуточное сырье, содержащее $\text{Co}(\text{OH})_2$, смешивают с выщелачивающим агентом в реакторе предварительного выщелачивания с образованием подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, включающего как $\text{Co}(\text{OH})_2$ предварительного выщелачивания и раствор предварительного выщелачивания, содержащий по меньшей мере первую часть примесей кальция и/или магния.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, обеспечивают прямоточный многостадийный процесс предварительного выщелачивания, как показано на фиг. 3, в котором промежуточное сырье, содержащее $\text{Co}(\text{OH})_2$, смешивают с выщелачивающим агентом в серии одностадийных реакторов предварительного выщелачивания с образованием подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, включающего как $\text{Co}(\text{OH})_2$ предварительного выщелачивания и раствор предварительного выщелачивания, содержащий по меньшей мере первую часть примесей кальция и/или магния.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, обеспечивают противоточный многостадийный процесс предварительного выщелачивания, как показано на фиг. 4, при котором промежуточное сырье, содержащее $\text{Co}(\text{OH})_2$, смешивают в противоточном режиме с выщелачивающим раствором Co в серии одноступенчатых реакторов предварительного выщелачивания с образованием подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, включающего как $\text{Co}(\text{OH})_2$ предварительного выщелачивания и раствор предварительного выщелачивания, содержащий по меньшей мере первую часть примесей кальция и/или магния.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния обеспечивают стадию очистки, удаления примесей с селективным образованием и осаждением фтористых соединений кальция и/или магния, как показано

на фиг. 5, где исходный раствор смешивают с раствором фторида в кислых и/или щелочных условиях в реакторе осаждения с образованием рафинированного раствора выщелачивания (например, очищенного раствора) и осажденного кека CaF_2 и/или MgF_2 .

В одном или более воплощениях одного из способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, обеспечивают способ обработки, как показано на фиг. 9, в котором сырье представляет собой промежуточное сырье, содержащее смешанные гидроксидные осадки; сырье предварительно выщелачивают для удаления первой части примесей кальция и/или магния и получения подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья; подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье затем выщелачивают и подвергают стадиям удаления компонентов, где стадии удаления компонентов включают стадии удаления примесей и стадию экстракции растворителем, такую как стадия экстракции Co растворителем, для удаления второй части примесей кальция и/или магния; очищенный раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, вводят в кристаллизатор и выкристаллизовывают сульфат металла, такой как сульфат никеля; маточный раствор из кристаллизатора выпускают и подщелачивают с образованием гидроксидов Ni , Mn и/или Co , которые используют выше по потоку от кристаллизатора в качестве нейтрализующих агентов или ниже по потоку для дальнейшей обработки, и стадия очистки, удаления примесей с селективной экстракцией примесей кальция и/или магния дополнительно включает стадию мокрой очистки для удаления экстрагированной второй части примесей кальция и/или магния и стадию реэкстракции для выделения требуемого материала, такого как сульфат кобальта, который можно затем подвергать дальнейшей кристаллизации.

Например, стадия экстракции Co растворителем (SX) может включать использование реагента экстракции растворителем (SX), который экстрагирует кобальт, такого как Cyanex 272® или аналогичного, и поглощение примесей кальция и/или магния, а также кобальта реагентом SX во время SX, когда pH повышается примерно до 5-5,5. В некоторых случаях реагент также может поглощать меньшую долю, например, никеля (например, около 10%). В составе SX кальций и/или магний, а также, возможно, никель, можно удалять из реагента SX на стадии очистки, на которой используют, например, раствор сульфата кобальта в качестве жидкости для мокрой очистки, которая может быть или не быть слегка подкисленной (например, pH может быть ниже, чем на стадии экстракции). Стадия мокрой очистки может обеспечивать удаление большей части, если не всего кальция и/или магния, и, возможно, никеля, так что водная жидкость, выходящая

со стадии очистки, содержит извлеченный мокрой очисткой кальций и/или магний и, возможно, никель, а также оставшийся кобальт из раствора для мокрой очистки. Эту жидкость можно направлять на стадию извлечения никеля/кобальта, где никель и кобальт можно осаждают, отделять от кальция и/или магния и возвращать в технологический цикл. Затем кальций и/или магний в этой жидкости можно пропускать на отдельную стадию извлечения. Кобальт, который экстрагируется в реагент SX, можно реэкстрагировать из реагента с использованием разбавленной кислоты, например серной кислоты, при pH приблизительно 3-3,5. Таким образом реэкстрагированный кобальт может по существу не содержать кальция и/или магния и быть пригоден для дальнейшей очистки перед кристаллизацией в виде сульфата кобальта.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния сульфат металла включает любое сочетание сульфата никеля, сульфата марганца и/или сульфата кобальта. В одном или более воплощениях способа кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого одного или двух сульфатов из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях способа кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого сочетания сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях способа кристаллизированный сульфат металла представляет собой кристаллизированный сульфат металла аккумуляторного качества или кристаллизированный сульфат металла электролитического качества.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, процесс предварительного выщелачивания, осаждение фтористых соединений кальция и/или магния и/или селективная экстракция примесей кальция и/или магния растворителем снижают или устраняют уровни примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизированный сульфат металла, так что, когда раствор выщелачивания вводят в кристаллизатор, происходит увеличение выхода продукта за один проход по сравнению с тем, когда не проводят процесс предварительного выщелачивания, осаждение фтористых соединений кальция и/или магния и/или селективную экстракцию растворителем примесей кальция и/или магния. В одном или более воплощениях одного или более способов обработки примесей кальция и/или магния, процесс предварительного выщелачивания, осаждение фтористых соединений кальция и/или магния и/или селективная экстракция растворителем примесей

кальция и/или магния снижают или устраняют уровни примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла, так что, когда выщелачиваемый раствор вводят в кристаллизатор, скорость выпуска из кристаллизатора может быть снижена по сравнению с тем, когда не проводят процесс предварительного выщелачивания, осаждение фтористых соединений кальция и/или магния и/или селективную экстракцию растворителем примесей кальция и/или магния. В одном или более воплощениях, в которых происходит увеличение выхода продукта за один проход или снижение скоростей выпуска из кристаллизатора, происходит снижение капитальных и эксплуатационных затрат. В одном или более воплощениях способа процесс предварительного выщелачивания, осаждение фтористых соединений кальция и/или магния и/или селективная экстракция растворителем примесей кальция и/или магния снижают или устраняют уровни примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла, таким образом, что в способе получают кристаллизованные сульфаты металлов, отвечающие требованиям чистоты в отношении примесей кальция и/или магния.

Способ обработки сырья, содержащего литиевые примеси

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, причем предварительная обработка включает

предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента,

селективное извлечение первой части литиевых примесей из сырья, и

образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;

очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

Предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, причем предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части литиевых примесей из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;

очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки, в котором раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть литиевых примесей из сырья, а очистка включает селективное извлечение по меньшей мере второй части литиевых примесей путем прямой экстракции лития.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси;

очистку раствора выщелачивания, причем очистка включает

селективное извлечение части литиевых примесей путем прямой экстракции лития;

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

В одном или более воплощениях настоящего изобретения предложен способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси;

очистку раствора выщелачивания, причем очистка включает

селективное извлечение части литиевых примесей путем прямой экстракции лития

и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей сырье включает аккумуляторное сырье. В одном или более воплощениях сырье включает сырье из переработанных аккумуляторов. В одном или более воплощениях сырье включает черную массу из аккумуляторов. В одном или более воплощениях любой один вид из видов аккумуляторного сырья содержит помимо примесей, таких как литий, металлы, востребованные в производстве материалов для аккумуляторов, такие как кобальт, марганец и/или никель.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, предварительная обработка включает предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части литиевых примесей из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья. В одном или более воплощениях выщелачивающий агент включает водный раствор, содержащий окислитель водный раствор, кислый водный раствор или содержащий окислитель кислый водный раствор. В одном или более воплощениях выщелачивающий агент получают путем добавления кислоты с окислителем или без него к сырью в воде до достижения рН, составляющего от примерно 5 до примерно 9, или от примерно 5 до примерно 8, или от примерно 5 до примерно 7, или от примерно 6 до примерно 7. В одном или более воплощениях кислота представляет собой серную кислоту. В одном или более воплощениях окислитель представляет собой персульфат натрия, озон или гипохлорит натрия. В одном или более воплощениях окислитель добавляют в количестве <1 моль окислителя на моль металлов, востребованных в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кобальт, марганец и/или никель. В одном или более воплощениях окислитель добавляют в количестве примерно 0,5

моль/моль кобальта, марганца и/или никеля, или добавляют в количестве примерно 0,3 моль/моль кобальта, марганца и/или никеля.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, предварительное выщелачивание проводят при рН от примерно 5 до примерно 9, или от примерно 5 до примерно 8, или от примерно 5 до примерно 7, или проводят при любом рН от примерно 5 до примерно 9, или проводят в любом диапазоне рН от примерно 5 до примерно 9. В одном или более воплощениях рН предварительного выщелачивания можно поддерживать путем добавления дополнительной кислоты во время процесса. В одном или более воплощениях предварительное выщелачивание происходит при температуре от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C, или от примерно 60°C до примерно 100°C, или от примерно 80°C до примерно 100°C, или от примерно 80°C до приблизительно 95°C, или при любой температуре от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C, или в любом диапазоне температур от примерно температуры окружающей среды до примерно 100°C.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, предварительную обработку проводят как одностадийный процесс предварительного выщелачивания. В одном или более воплощениях одностадийный процесс предварительного выщелачивания включает добавление кислоты с окислителем или без него к сырью в воде с образованием кислого водного выщелачивающего агента, предварительное выщелачивание сырья при подходящей температуре (например, от температуры окружающей среды до примерно 100°C) и подходящем рН (от примерно 5 до примерно 9), образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и раствора, содержащего первую часть литиевых примесей, фильтрование и отделение подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья от раствора, содержащего примеси, и промывку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, предварительную обработку проводят как многостадийный процесс предварительного выщелачивания. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания включает ряд одностадийных процессов предварительного выщелачивания, где каждый одностадийный процесс включает стадии образования выщелачивающего агента, предварительного выщелачивания сырья,

образования подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и раствора, содержащего первую часть литиевых примесей, и фильтрование и промывку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, при этом подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье одного одностадийного процесса подают в следующий одностадийный процесс. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания включает два или три одностадийных процесса. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания проводят прямотоком, что включает контактирование и протекание сырья и выщелачивающего агента в одном и том же направлении. В одном или более воплощениях многостадийный процесс предварительного выщелачивания проводят противотоком, что включает контактирование и протекание сырья и выщелачивающего агента в противоположных направлениях.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, раствор, содержащий первую часть литиевых примесей, образуется вследствие того, что литиевые примеси извлекаются из сырья и растворяются в выщелачивающих водных растворах с окислителем или без него или в кислых водных растворах с окислителем или без него во время предварительного выщелачивания. В одном или более воплощениях рН и температуру одностадийного или многостадийного предварительного выщелачивания выбирают для селективного извлечения литиевых примесей, оставляя при этом по меньшей мере большинство материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как металлы кобальт, марганец и/или никель в подвергнутом предварительному выщелачиванию сырье. В одном или более воплощениях способа селективное извлечение первой части литиевых примесей обеспечивает удаление этой части примесей из сырья, таким образом получая более чистое/очищенное подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье, которое затем можно использовать в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов, отвечающие требованиям чистоты. В одном или более воплощениях способа селективное извлечение первой части литиевых примесей из сырья включает селективное извлечение от примерно 20% до примерно 70%, или от примерно 30% до примерно 70%, или от примерно 40% до около 70%, или от примерно 50% до примерно 70%, или от примерно 60% до примерно 70% литиевых примесей в исходном сырье. В одном или более воплощениях селективное извлечение первой части литиевых примесей включает селективное извлечение от примерно 20% до примерно 30% литиевых примесей в сырье, когда выщелачивающим

агентом является кислый водный раствор. В одном или более воплощениях селективное извлечение первой части литиевых примесей включает селективное извлечение от примерно 60% до примерно 70% литиевых примесей в сырье, когда выщелачивающим агентом является содержащий окислитель кислый водный раствор.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, небольшое количество материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как металлы кобальт, марганец и/или никель, могут извлекаться из сырья во время предварительного выщелачивания и могут растворяться в растворе, содержащем первую часть литиевых примесей. Для извлечения этих металлов раствор можно обработать основанием, таким как гидроксид металла (например, КОН или NaOH), для осаждения кобальта, марганца и/или никеля в виде $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и/или $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Затем $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и/или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно выделять и снова вводить в процесс, а оставшийся раствор, содержащий первую часть литиевых примесей, можно направлять на дальнейшую обработку или на утилизацию отходов.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, способ дополнительно включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья включает выщелачивание подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья в условиях, обеспечивающих образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях выщелачивание подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья в условиях, обеспечивающих получение раствора выщелачивания, включает выщелачивание в условиях, обеспечивающих получение продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе. Существует ряд условий выщелачивания, которые могут быть подходящими для получения раствора выщелачивания (или ПРВ). Основываясь на типе или источнике обрабатываемого сырья, специалист в данной области техники сможет определить, какие условия выщелачивания следует выбрать и протестировать, чтобы подтвердить выбор и определить конкретные условия.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей, где способ включает очистку подвергнутого предварительному

выщелачиванию сырья, очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, после выщелачивания подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, может дополнительно включать обработку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла (или ПРВ), на ряде стадий удаления компонентов с образованием очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла. Тип и количество удаляемых компонентов зависит, по меньшей мере частично, от типа исходного сырья, из которого образуется раствор выщелачивания. При получении материалов для производства аккумуляторов, таком как получение кристаллизованных сульфатов металлов, существуют определенные технические характеристики продукта (например, пределы) для таких компонентов, которые допустимы, и любые такие компоненты, которые присутствуют в технологическом сырье, воде или реагентах в количестве, превышающем указанные технические характеристики продукта, должны быть уменьшены в концентрации. Примеры компонентов, подлежащих удалению, включают, помимо прочего, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), кобальт (Co), никель (Ni) или марганец (Mn). Существует много подходящих способов удаления компонентов из раствора выщелачивания (или ПРВ). Такие способы включают, но не ограничиваются перечисленным, осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементацию. Выбор подходящего способа (и его рабочих условий) зависит, по меньшей мере частично, от типа и количества удаляемых компонентов, а также от технических характеристик конечного продукта (например, кристаллизованных сульфатов металлов), получаемого в способе. Например, раствор выщелачивания может быть подвергнут ряду стадий удаления компонентов для удаления таких компонентов, как: Cu (например, посредством экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, посредством осаждения и т.д.) и Zn (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.).

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, предварительная обработка сырья может не обеспечивать удаление большей части или всего количества литиевых примесей и, как таковой, раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, может дополнительно содержать вторую часть литиевых примесей из сырья. Таким образом, в одном или более воплощениях способа очистка подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья дополнительно включает проведение стадии очистки, удаления примесей из раствора

выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, для удаления по меньшей мере некоторых из оставшихся литиевых примесей. В одном или более воплощениях стадия очистки, удаления примесей включает селективное извлечение второй части литиевых примесей путем прямой экстракции лития.

Как правило, прямая экстракция лития (ПЭЛ) считается типом метода извлечения, при котором литий удаляют из соляного раствора или водного раствора для создания литиевого концентрата более высокой чистоты, например, для переработки в литиевые химические продукты аккумуляторного качества. ПЭЛ обычно основывается на химических или физических селективных характеристиках материала для удаления лития из соляного раствора, оставляя другие соли в исходном растворе. В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, прямая экстракция лития (ПЭЛ) включает методы селективной экстракции, в которых литиевые примеси удаляют из раствора выщелачивания, оставляя по меньшей мере большинство материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как металлы кобальт, марганец и/или никель. В одном или более воплощениях прямая экстракция лития включает селективную экстракцию литиевых примесей с использованием ионообменной среды, органических экстрагирующих агентов, мембран или их сочетания. В одном или более воплощениях ионообменные среды содержат слоистые алюминаты - сорбенты лития. В одном или более воплощениях слоистые алюминаты - сорбенты лития селективно экстрагируют литиевые примеси в условиях с нейтральным рН или в слабокислых условиях. В одном или более воплощениях органические экстрагирующие агенты селективно экстрагируют литиевые примеси из раствора выщелачивания при более высоких температурах и осаждают литиевые примеси при более низких температурах.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, стадия очистки, удаления примесей прямой экстракцией лития обеспечивает удаление по меньшей мере части, если не большей части литиевых примесей из сырья, которые могли остаться в подвергнутом предварительному выщелачиванию сырье после предварительной обработки и впоследствии перешли в раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла (т.е. второй части литиевых примесей). В одном или более воплощениях способа селективное удаление по меньшей мере второй части литиевых примесей обеспечивает удаление из раствора выщелачивания той части примесей, которая изначально поступала из сырья,

таким образом образуя более чистый/очищенный раствор выщелачивания, который затем можно использовать в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов, отвечающих требованиям чистоты. В одном или более воплощениях селективное удаление второй части литиевых примесей включает селективное удаление от примерно 50% до примерно 99%, или от примерно 60% до примерно 99%, или от примерно 70% до примерно 99%, или от примерно 80% до примерно 99% литиевых примесей в растворе выщелачивания, которые изначально находились в сырье и остались в подвергнутом предварительному выщелачиванию сырье.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей, где способ включает очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья, после селективного извлечения литиевых примесей путем прямой экстракции лития из раствора выщелачивания их затем можно направлять на дальнейшую обработку ниже по потоку или на утилизацию отходов. После удаления литиевых примесей раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, можно использовать для дальнейшей обработки. В одном или более воплощениях способа прямую экстракцию лития проводят перед стадиями очистки, удаления компонентов. В одном или более воплощениях способа прямую экстракцию лития проводят после стадий очистки, удаления компонентов.

В одном или более воплощениях способа обработки способ включает выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси. В одном или более воплощениях способа выщелачивание сырья включает выщелачивание в условиях, обеспечивающих образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси. В одном или более воплощениях выщелачивание сырья в условиях, обеспечивающих образование раствора выщелачивания, включает выщелачивание в условиях, обеспечивающих образование продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе. Существует ряд условий выщелачивания, которые могут быть подходящими для получения раствора выщелачивания (или ПРВ). Основываясь на типе или источнике обрабатываемого сырья, специалист в данной области техники сможет определить, какие условия выщелачивания следует выбрать и протестировать, чтобы подтвердить выбор и определить конкретные условия.

В одном или более воплощениях способа обработки, где способ включает выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, способ дополнительно включает

очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси. В одном или более воплощениях способа очистка раствора выщелачивания может включать проведение ряда стадий удаления компонентов из раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси (или ПРВ), с получением очищенного раствора выщелачивания. Тип и количество удаляемых компонентов зависит, по меньшей мере частично, от типа сырья, из которого образуют раствор выщелачивания. При получении материалов для производства аккумуляторов, таком как получение кристаллизованных сульфатов металлов, существуют определенные технические характеристики продукта (например, пределы) для таких компонентов, которые допустимы, и любые такие компоненты, которые присутствуют в технологическом сырье, воде или реагентах в количестве, превышающем указанные технические характеристики продукта, должны быть уменьшены по концентрации. Примеры компонентов, подлежащих удалению, включают, но не ограничиваются перечисленным, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), кобальт (Co), никель (Ni) или марганец (Mn). Существует множество подходящих способов удаления компонентов из раствора выщелачивания (или ПРВ). Такие способы включают, но не ограничиваются перечисленным, осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементацию. Выбор подходящего способа (и его рабочих условий) зависит, по меньшей мере частично, от типа и количества удаляемых компонентов, а также от технических характеристик конечного продукта (например, кристаллизованных сульфатов металлов), получаемого в способе. Например, раствор выщелачивания можно подвергать ряду стадий удаления компонентов для удаления таких компонентов, как: Cu (например, посредством экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, путем осаждения и т.д.) и Zn (например, с помощью экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.).

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси, очистка раствора выщелачивания дополнительно включает обработку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси, на стадии очистки, удаления примесей для удаления по меньшей мере части литиевых примесей. В одном или более воплощениях стадия очистки, удаления примесей включает селективную экстракцию части литиевых примесей путем прямой экстракции лития.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси, прямая экстракция лития (ПЭЛ) включает методы селективной экстракции, в которых литиевые примеси удаляют из раствора выщелачивания, оставляя при этом по меньшей мере большую часть материалов, востребованных в производстве аккумуляторов, таких как металлы кобальт, марганец и/или никель. В одном или более воплощениях прямая экстракция лития включает селективную экстракцию литиевых примесей с использованием ионообменных сред, органических экстрагирующих агентов, мембран или их сочетания. В одном или более воплощениях ионообменные среды содержат слоистые алюминаты - сорбенты лития. В одном или более воплощениях слоистые алюминаты - сорбенты лития селективно экстрагируют литиевые примеси в условиях с нейтральным рН или в слабокислых условиях. В одном или более воплощениях органические экстрагирующие агенты селективно экстрагируют литиевые примеси из раствора выщелачивания при более высоких температурах и высвобождают литиевые примеси при более низких температурах.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси, стадия очистки, удаления примесей посредством прямой экстракции лития обеспечивает удаление по меньшей мере части, если не большей части литиевых примесей в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси. В одном или более воплощениях способа селективное удаление по меньшей мере части литиевых примесей обеспечивает удаление из раствора выщелачивания той части примесей, которая первоначально поступала из сырья, таким образом образуя более чистый/очищенный раствор выщелачивания, который затем можно использовать в производстве материалов для аккумуляторов, таких как кристаллизованные сульфаты металлов, отвечающих требованиям чистоты. В одном или более воплощениях селективное удаление части литиевых примесей включает селективное удаление от примерно 50% до примерно 99%, или от примерно 60% до примерно 99%, или от примерно 70% до примерно 99%, или от примерно 80% до примерно 99% литиевых примесей в растворе выщелачивания, которые изначально находились в сырье.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат

металла и литиевые примеси, после селективного извлечения литиевых примесей путем прямой экстракции лития из раствора выщелачивания, затем их можно направить на дальнейшую обработку ниже по потоку или на удаление отходов. После удаления литиевых примесей раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, можно использовать для дальнейшей обработки. В одном или более воплощениях способа прямую экстракцию лития проводят перед стадиями очистки, удаления компонентов. В одном или более воплощениях способа прямую экстракцию лития проводят после стадий очистки, удаления компонентов.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей способ дополнительно включает кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла. В одном или более воплощениях кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает введение раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, в кристаллизатор в условиях, достаточных для селективной кристаллизации не кристаллизованного сульфата металла. В одном или более воплощениях селективная кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла может включать селективную кристаллизацию любого одного сульфата из NiSO_4 , CoSO_4 , и/или MnSO_4 , или их сочетания из раствора (например, с помощью кристаллизатора с принудительной циркуляцией под вакуумом и т.д., относительно марганца и т.д. в зависимости от исходного материала) для получения кристаллизованных сульфатов металлов в маточном растворе. Эти кристаллизованные сульфаты металлов затем можно выгружать из кристаллизатора, таким образом отделяя их от маточного раствора. Если одного цикла кристаллизации (например, с использованием одного кристаллизатора) недостаточно для получения кристаллизованных сульфатов металлов (что может произойти, например, с более загрязненными сырьевыми материалами), кристаллы, выгруженные из кристаллизатора, можно растворять в чистой воде перед введением во второй цикл кристаллизации (например, с использованием второго кристаллизатора) для перекристаллизации.

Различные типы кристаллизаторов могут быть пригодны для воздействия на селективную кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания. Такие кристаллизаторы включают, но не ограничиваются перечисленным, испарительные кристаллизаторы, кристаллизаторы с принудительной циркуляцией (ПЦ), кристаллизаторы с косвенной принудительной циркуляцией (КПЦ) и кристаллизаторы с перегородкой с отводной трубой (ПОТ). Условия и параметры работы

таких кристаллизаторов можно выбирать в зависимости от типа и чистоты кристаллизуемого сульфата металла и/или типа и концентрации примесей в растворе выщелачивания. Например, выпуск маточного раствора из кристаллизатора во время кристаллизации и скорость, с которой происходит выпуск, могут повлиять на чистоту кристаллизованного сульфата металла; например, путем селективного ингибирования кристаллизации примесей. Выбор скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации конкретной примеси относится к установке скорости выпуска из кристаллизатора в диапазоне возможных скоростей выпуска, которая ингибирует кристаллизацию конкретной примеси в большей степени, чем ингибирует кристаллизацию другой примеси. Скорость выпуска может быть выбрана таким образом, чтобы максимально ингибировать кристаллизацию конкретной примеси. Примеси могут представлять собой натрий, калий и т.д. Использование более высокой скорости выпуска маточного раствора помогает поддерживать более низкие концентрации примесей и других компонентов в маточном растворе, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Кроме того, растворимость примесей может зависеть от температуры, следовательно, выбор температуры кристаллизатора, а также скорости выпуска из кристаллизатора может быть эффективным для управления чистотой кристаллизуемого сульфата (сульфатов) металла. Растворимость примесей также может зависеть от количества свободной воды, присутствующей в растворе выщелачивания и/или маточном растворе, следовательно, управление уровнями воды в кристаллизаторе может быть эффективным средством управления чистотой кристаллизуемого сульфата (сульфатов) металла. Например, в некоторых случаях сульфат металла кристаллизуется из раствора в виде гидратов сульфата металла (т.е. кристаллизованные сульфаты металлов и молекулы воды, объединенные в определенном соотношении как неотъемлемая часть кристалла), что снижает концентрацию воды в маточном растворе. При уменьшении концентрации свободной воды концентрация примесей (например, натрия, калия и т.д.) в маточном растворе также может увеличиваться до такой степени, что они кристаллизуются из раствора и влияют на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если к раствору выщелачивания и/или маточному раствору добавляют достаточное количество воды в кристаллизаторе, или если такое количество избыточной воды остается в растворе выщелачивания после обработки выше по потоку (например, по меньшей мере столько воды, сколько ожидают потерять из-за образования гидрата), присутствие этой свободной воды может препятствовать кристаллизации примесей из раствора.

После кристаллизации маточный раствор может все еще содержать нежелательные соли/металлы (например, Li_2SO_4 , Mg , Na и т.д.), а также оставшийся не кристаллизованный сульфат металла. Для селективного извлечения оставшихся не кристаллизованных сульфатов металлов из оставшихся в растворе нежелательных материалов маточный раствор «выпускают» из кристаллизатора и подщелачивают для превращения не кристаллизованного сульфата металла в нерастворимую основную соль металла (например, гидроксиды металлов, такие как $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.). Образовавшаяся основная соль металла (например, гидроксиды металлов) осаждается из маточного раствора и может быть выделена из маточного раствора путем фильтрации. Например, основную соль металла можно извлекать путем фильтрации, сгущения и фильтрации или центрифугирования. Полученные в результате осажденные гидроксиды металлов также можно промывать или повторно суспендировать с образованием суспензии, но затем их используют выше по потоку для нейтрализации кислот, введенных на стадиях выщелачивания и/или удаления компонентов процесса, таким образом превращая гидроксиды металлов обратно в не кристаллизованные сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены посредством кристаллизации ниже по потоку. Использование основной соли металла (например, гидроксида металла) в качестве нейтрализующего агента снижает и/или устраняет необходимость введения внешних нейтрализующих агентов; это снижает использование реагентов (и связанные с этим затраты), а также уменьшает и/или устраняет дополнительные источники примесей, которые могут повлиять на чистоту продукта (например, катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} из внешнего нейтрализующего агента), которые в противном случае потребовали бы более высокой скорости выпуска из кристаллизатора, чтобы избежать совместного осаждения примесей и загрязнения кристаллизованных сульфатов металлов. В некоторых случаях, чтобы гарантировать наличие достаточного количества основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, доступных для использования в качестве нейтрализующего агента, скорость, с которой маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают с образованием гидроксидов металлов, можно регулировать таким образом, чтобы количество образующихся гидроксидов металлов было по меньшей мере приблизительно эквивалентно или приблизительно эквивалентно количеству кислоты, вводимой на стадиях выщелачивания и/или очистки. Кроме того, использование основных солей металлов (например, гидроксидов металлов) в качестве нейтрализующего агента превращает соли основных металлов обратно в сульфаты металлов в растворе выщелачивания. Раствор выщелачивания, содержащий

преобразованные сульфаты металлов, затем поступает в кристаллизатор, в котором преобразованные сульфаты металлов могут быть кристаллизованы и выделены из маточного раствора. Этот цикл выделения и подщелачивания маточного раствора для превращения не кристаллизованных сульфатов металлов в растворе в основные соли металлов и использования этих основных солей металлов в качестве нейтрализующих агентов для преобразования основных солей металлов обратно в сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены путем кристаллизации, может улучшить выход выделенных кристаллизованных сульфатов металлов, полученных из определенного сырья.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает кристаллизацию сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях использование основной соли металла выше по потоку включает обратное превращение основной соли металла в не кристаллизованный сульфат металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в не кристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. В одном или более воплощениях основная соль металла включает гидроксид металла. В одном или более воплощениях гидроксид металла включает любой один гидроксид из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца, или их сочетание.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает предварительное выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, обеспечивают способ обработки, как показано на фиг. 6, в котором сырье представляет собой сырье из черной массы; сырье предварительно выщелачивают для удаления первой части литиевых примесей и образования подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и раствора, содержащего литиевые примеси; раствор, содержащий примеси, подщелачивают для осаждения гидроксидов никеля, марганца и/или кобальта (т.е. $\text{Ni}(\text{OH})_2$) для использования выше по потоку в процессе; подвергнутое

предварительному выщелачиванию сырья затем выщелачивают и подвергают стадиям удаления компонентов с образованием очищенного раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и очищенный раствор выщелачивания вводят в кристаллизатор и кристаллизуют сульфаты никеля, марганца и/или кобальта (NMC).

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки, где способ включает очистку раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси, обеспечивают способ обработки, как показано на фиг. 7, в котором сырье представляет собой сырье из черной массы; сырье выщелачивают с образованием раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси; затем раствор выщелачивания подвергают стадии очистки, удаления примесей, включающей прямую экстракцию лития (ПЭЛ) для селективной экстракции части литиевых примесей, после чего раствор выщелачивания подвергают стадиям удаления компонентов, а экстрагированные литиевые примеси направляют вниз по потоку, и очищенный раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, вводят в кристаллизатор и кристаллизуют сульфаты никеля, марганца и/или кобальта (NMC).

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей сульфат металла включает любое сочетание сульфата никеля, сульфата марганца и/или сульфата кобальта. В одном или более воплощениях способа кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого одного или двух сульфатов из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из раствора выщелачивания. В одном или более воплощениях способа кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого сочетания сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В одном или более воплощениях способа кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла аккумуляторного качества или кристаллический сульфат металла электролитического качества.

В одном или более воплощениях одного или более способов обработки литиевых примесей процесс предварительного выщелачивания и/или прямая экстракция лития обеспечивает снижение или устранение уровней литиевых примесей в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла, так что при введении выщелачиваемого раствора в кристаллизатор происходит увеличение выхода

продукта за один проход, по сравнению с тем, когда не проводят процесса предварительного выщелачивания и/или прямого извлечения лития. В одном или более воплощениях любого одного из способов обработки литиевых примесей процесс предварительного выщелачивания и/или прямая экстракция лития обеспечивает снижение или устранение уровней литиевых примесей в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла, так что, когда раствор выщелачивания вводят в кристаллизатор, скорость выпуска из кристаллизатора может быть снижена по сравнению с тем, когда не проводят процесса предварительного выщелачивания и/или прямой экстракции лития. В одном или более воплощениях, в которых происходит увеличение выхода продукта за один проход или снижение скоростей выпуска из кристаллизатора, происходит снижение капитальных и эксплуатационных затрат. В одном или более воплощениях способа процесс предварительного выщелачивания и/или прямая экстракция лития обеспечивает снижение или устранение уровней литиевых примесей в растворе выщелачивания, содержащем не кристаллизованный сульфат металла, так что способ обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов, отвечающих требованиям чистоты в отношении литиевых примесей.

Описанные в данном документе воплощения приведены только в качестве примеров. Специалисты в данной области техники могут внести изменения, модификации и вариации в конкретные воплощения. Объем формулы изобретения не следует ограничивать конкретными воплощениями, изложенными в данном документе, но следует определять в соответствии с описанием в целом.

Все публикации, патенты и патентные заявки, упомянутые в настоящем описании, указывают на уровень квалификации специалистов в области, к которой относится данное изобретение, и включены сюда посредством ссылки в той же степени, как если бы каждая отдельная публикация патента или патентная заявка была конкретно и отдельно указана для включения посредством ссылки.

При таком описании изобретения станет очевидно, что оно может быть изменено многими способами. Такие изменения не следует рассматривать как отклонение от сущности и объема изобретения, и все такие модификации, очевидные для специалиста в данной области техники, должны быть включены в объем приложенной формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:
предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, при этом предварительная обработка включает
предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;
очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла;
кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;
отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;
подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и
использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

2. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:
предварительную обработку сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, при этом предварительная обработка включает
предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части примесей кальция и/или магния из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;
очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и
кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

3. Способ по п.2, в котором кристаллизация не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла включает:

кристаллизацию оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором первая часть примесей кальция и/или магния из сырья содержит от примерно 50% до примерно 90% примесей кальция и/или магния в сырье.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором выщелачивающий агент представляет собой кислый водный раствор, концентрированный раствор сульфата кобальта или их сочетание.

6. Способ по п.5, в котором кислый водный раствор содержит серную кислоту.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть примесей кальция и/или магния из сырья, и очистка включает

добавление источника фторида к раствору выщелачивания,

проведение селективного взаимодействия источника фторида со второй частью примесей кальция и/или магния и образование фтористых соединений кальция и/или магния, и

осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания.

8. Способ по п.7, в котором источник фторида представляет собой фтористый водород, фторид натрия, фторид кобальта, фторид аммония или их сочетание.

9. Способ по п.7 или п.8, дополнительно включающий удаление остаточного источника фторида из раствора выщелачивания, при этом удаление включает

проведение селективного взаимодействия остаточного источника фторида с источником кальция и образование фтористых соединений кальция, и осаднение фтористых соединений кальция из раствора выщелачивания.

10. Способ по п.9, в котором источник кальция представляет собой известняк, известь, гипс или их сочетание.

11. Способ по п.9 или п.10, дополнительно включающий удаление остаточного источника кальция посредством ионного обмена, экстракции растворителем или их сочетания.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть примесей кальция и/или магния из сырья, и очистка включает

селективную экстракцию растворителем второй части примесей кальция и/или магния на или в реагент для экстракции растворителем, и

мокрую очистку примесей кальция и/или магния от реагента для экстракции растворителем.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором вторая часть примесей кальция и/или магния включает от примерно 50% до примерно 99% примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания.

14. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния;

очистку раствора выщелачивания, где очистка включает

добавление источника фторида к раствору выщелачивания,

проведение селективного взаимодействия источника фторида с частью примесей кальция и/или магния и образование фтористых соединений кальция и/или магния, и

осаднение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания;

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном

растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

15. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий выщелачивание сырья, содержащего примеси кальция и/или магния, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и примеси кальция и/или магния;

очистку раствора выщелачивания, где очистка включает

добавление источника фторида к раствору выщелачивания,

проведение селективного взаимодействия источника фторида с частью примесей кальция и/или магния и образование фтористых соединений кальция и/или магния, и

осаждение фтористых соединений кальция и/или магния из раствора выщелачивания, и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

16. Способ по п.15, в котором кристаллизация оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла включает:

кристаллизацию оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

17. Способ по любому из пп.14-16, в котором часть примесей кальция и/или магния включает от примерно 50% до примерно 99% примесей кальция и/или магния в растворе выщелачивания.

18. Способ по любому из пп.14-17, в котором источник фторида представляет собой фтористый водород, фторид натрия, фторид кобальта, фторид аммония или их сочетание.

19. Способ по любому из пп.14-18, дополнительно включающий удаление остаточного источника фторида из раствора выщелачивания, при этом удаление включает проведение селективного взаимодействия источника фторида с источником кальция и образование фтористых соединений кальция, и осаждение фтористых соединений кальция из раствора выщелачивания.

20. Способ по п.19, в котором источник кальция представляет собой известняк, известь, гипс или их сочетание.

21. Способ по п.19 или п.20, дополнительно включающий удаление остаточного источника кальция посредством ионного обмена, экстракции растворителем или их сочетания.

22. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:
предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, при этом предварительная обработка включает
предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента, селективное извлечение первой части литиевых примесей из сырья и образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;
очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;
отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;
подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

23. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

предварительную обработку сырья, содержащего литиевые примеси, при этом предварительная обработка включает

предварительное выщелачивание сырья в присутствии выщелачивающего агента,

селективное извлечение первой части литиевых примесей из сырья и

образование подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья;

очистку подвергнутого предварительному выщелачиванию сырья и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла, и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

24. Способ по п.23, в котором кристаллизация оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла включает:

кристаллизацию оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

25. Способ по любому из пп.22-24, в котором первая часть литиевых примесей составляет от примерно 20% до примерно 70% литиевых примесей в сырье.

26. Способ по любому из пп.22-25, в котором выщелачивающий агент представляет собой водный раствор, содержащий окислитель водный раствор, кислый водный раствор или содержащий окислитель кислый водный раствор.

27. Способ по п.26, в котором кислый водный раствор содержит серную кислоту.

28. Способ по п.26 или п.27, в котором окислитель включает персульфат натрия, озон или гипохлорит натрия.

29. Способ по любому из пп.22-28, в котором раствор выщелачивания, содержащий не кристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть литиевых примесей из сырья, и очистка включает

селективную экстракцию второй части литиевых примесей посредством прямой экстракции лития.

30. Способ по п.29, в котором вторая часть литиевых примесей содержит от примерно 50% до примерно 90% литиевых примесей в растворе выщелачивания.

31. Способ по п.29 или п.30, в котором прямая экстракция лития включает селективную экстракцию литиевых примесей с использованием ионообменных сред, органических экстрагирующих агентов или мембран.

32. Способ по п.31, в котором ионообменные среды включают слоистый алюминат-сорбент лития.

33. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси;

очистку раствора выщелачивания, где очистка включает

селективное экстрагирование части литиевых примесей посредством прямой экстракции лития;

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

34. Способ обработки для кристаллизации сульфата металла, включающий:

выщелачивание сырья, содержащего литиевые примеси, и образование раствора выщелачивания, содержащего не кристаллизованный сульфат металла и литиевые примеси;

очистку раствора выщелачивания, включающую

селективное экстрагирование части литиевых примесей посредством прямой экстракции лития и

кристаллизацию не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла.

35. Способ по п.34, в котором кристаллизация оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла включает:

кристаллизацию оставшегося не кристаллизованного сульфата металла из раствора выщелачивания с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит оставшийся не кристаллизованный сульфат металла;

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

36. Способ по любому из пп.33-35, в котором часть литиевых примесей составляет от примерно 50% до примерно 99% от литиевых примесей в растворе выщелачивания.

37. Способ по любому из пп.33-36, в котором прямая экстракция лития включает селективную экстракцию литиевых примесей с использованием ионообменных сред, органических экстрагирующих агентов или мембран.

38. Способ по п.37, в котором ионообменные среды включают слоистые алюминаты – сорбенты лития.

39. Способ по любому из пп.1-38, в котором использование основной соли металла выше по потоку включает превращение основной соли металла обратно в оставшийся не кристаллизованный сульфат металла.

40. Способ по п.39, в котором превращение основной соли металла обратно в оставшийся не кристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

41. Способ по любому из пп.1-40, в котором подщелачивание части маточного раствора для превращения оставшегося не кристаллизованного сульфата металла в основную соль металла дополнительно включает:

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

42. Способ по любому из пп.1-41 дополнительно включающий кристаллизацию оставшегося не кристаллизованного сульфата металла.

43. Способ по любому из пп.1-42, в котором кристаллизация сульфата металла дополнительно включает выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска из кристаллизатора для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

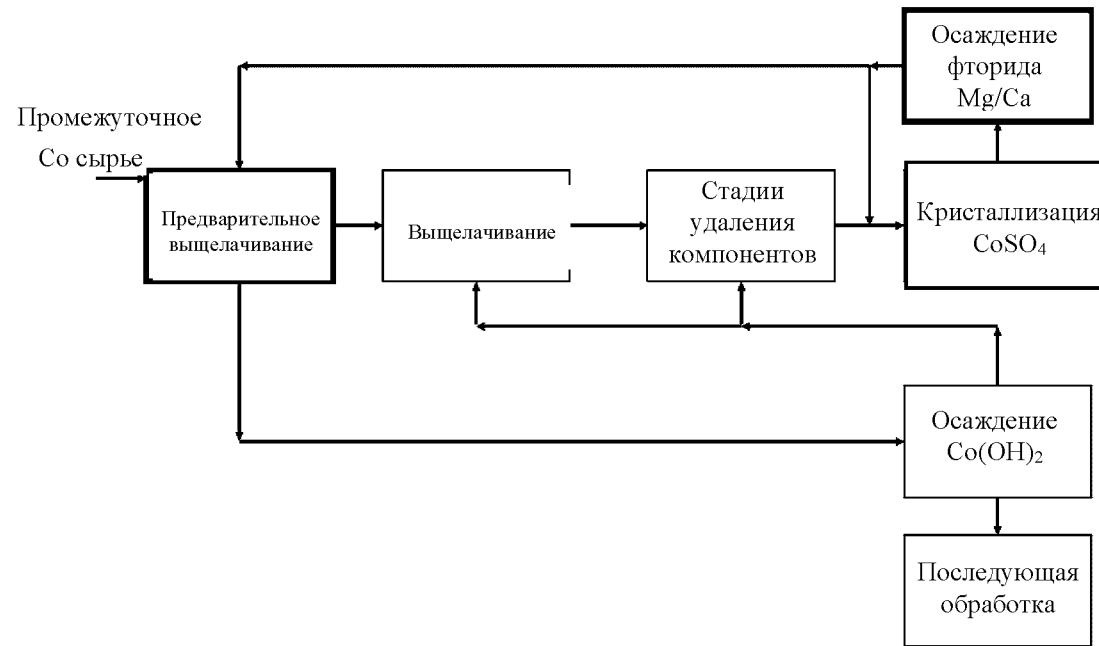
44. Способ по любому из пп.1-43, в котором кристаллизация сульфата металла дополнительно включает регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе посредством одного или более средств из регулирования скорости испарения воды из кристаллизатора и регулирования добавления свободной воды в кристаллизатор для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

45. Способ по п.43 или 44, в котором примесь содержит натрий или калий.

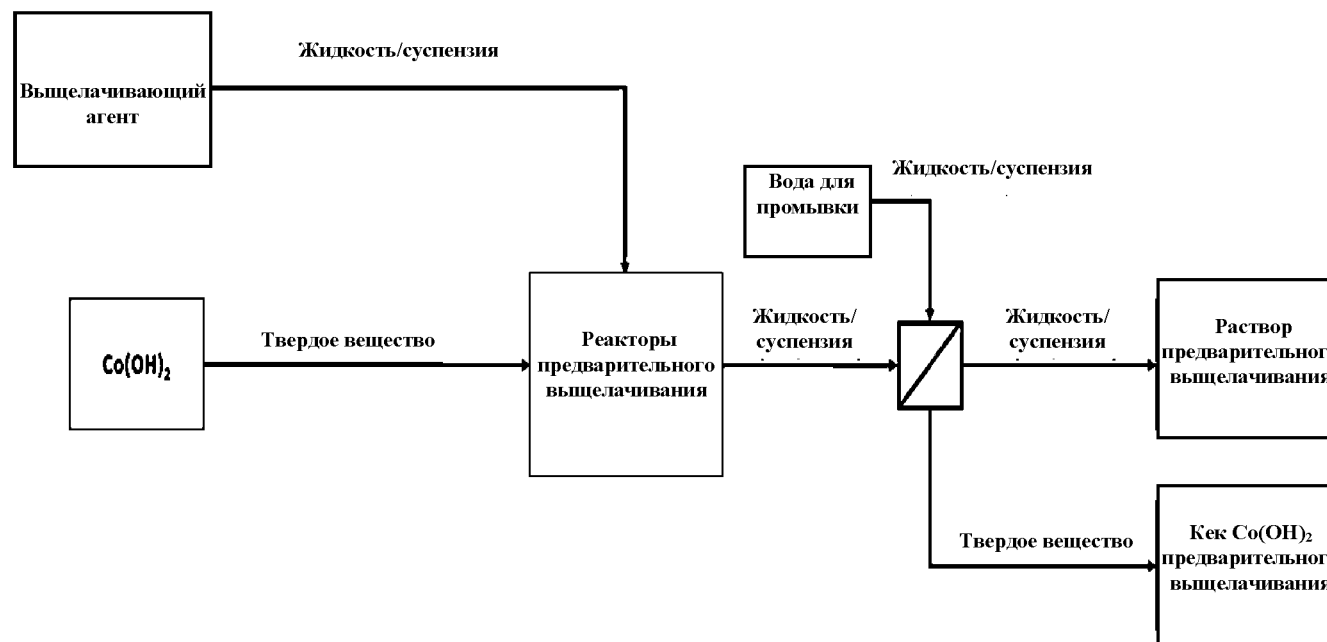
46. Способ по любому из пп.1-45, в котором сульфат метала включает сульфат никеля, сульфат кобальта или сульфат марганца.

47. Способ по любому из пп.1-46, в котором основная соль металла включает гидроксид металла.

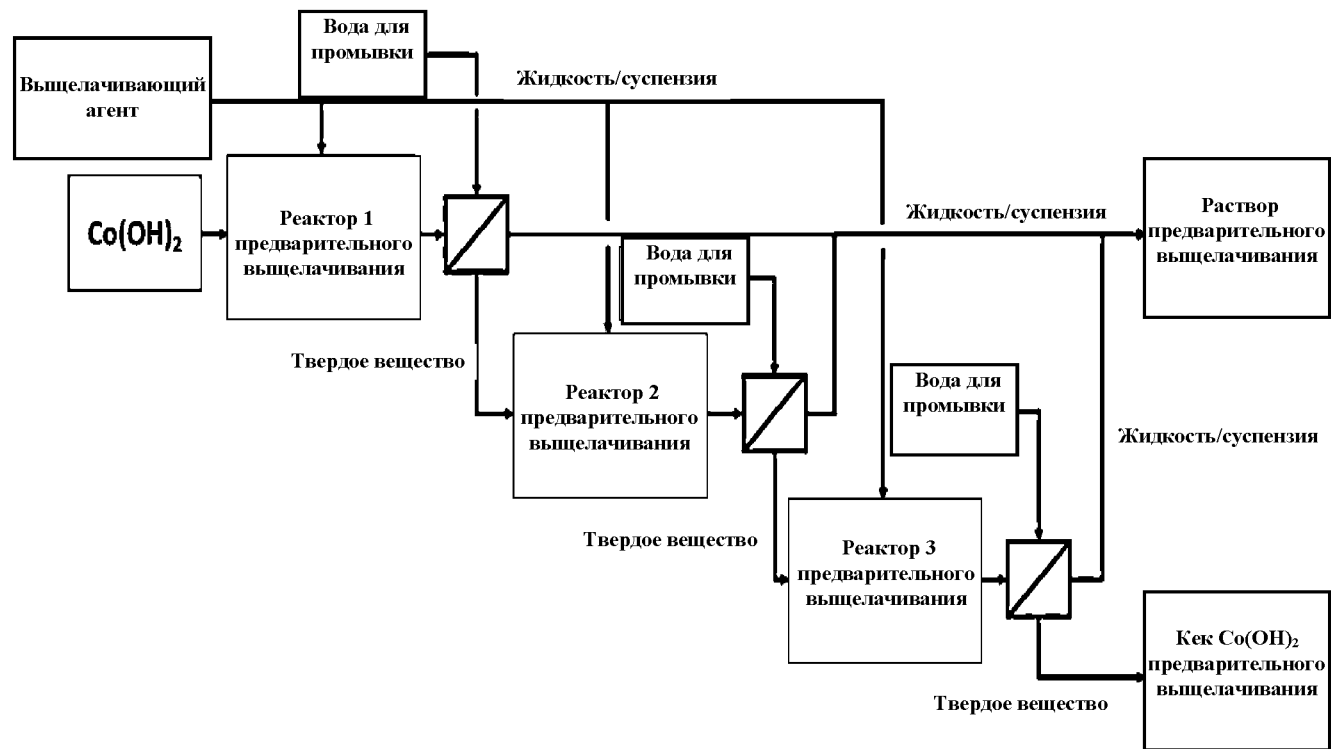
48. Способ по любому из пп.1-47, в котором гидроксид металла включает гидроксид никеля, гидроксид кобальта или гидроксид марганца.



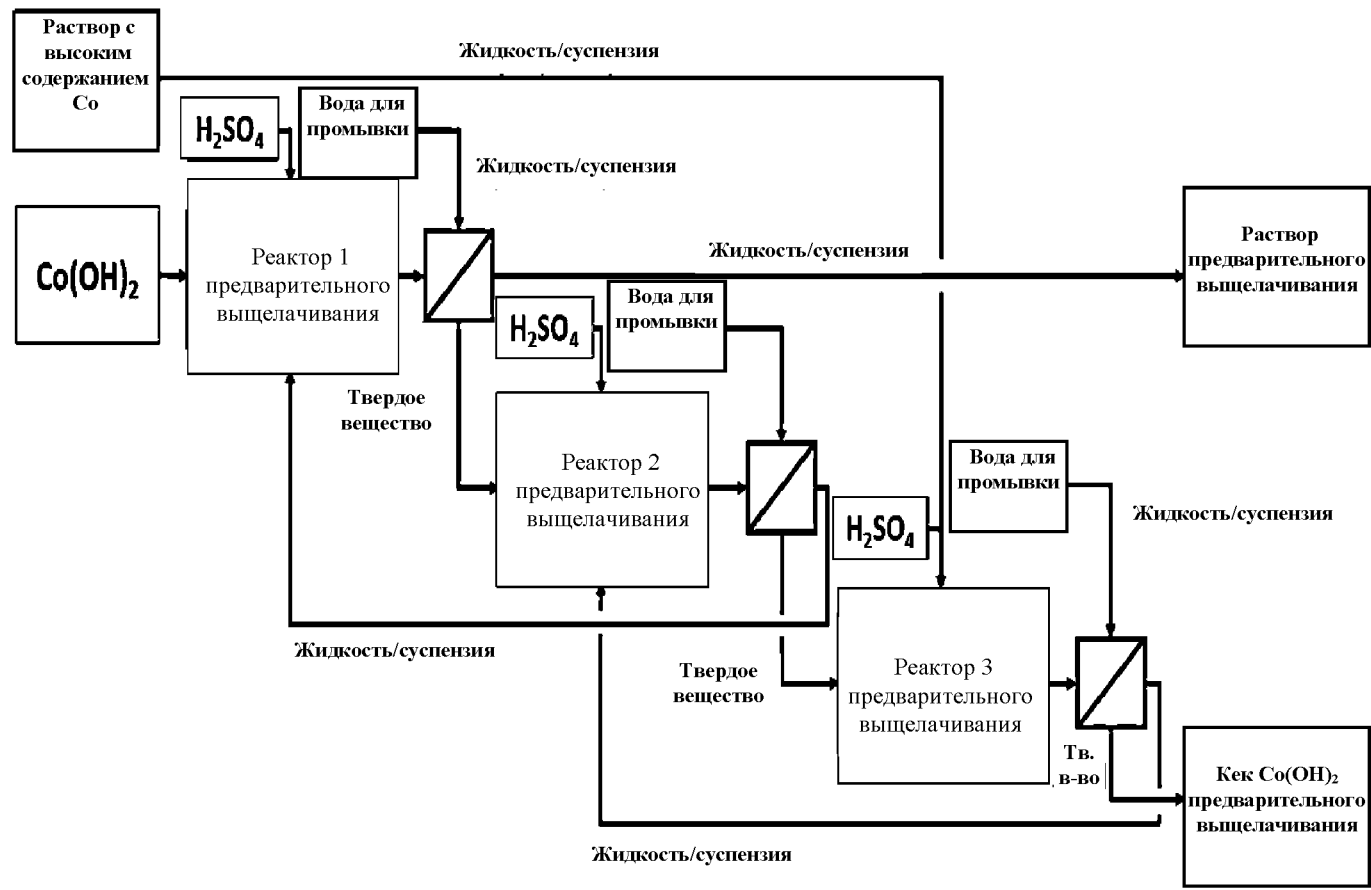
Фиг. 1



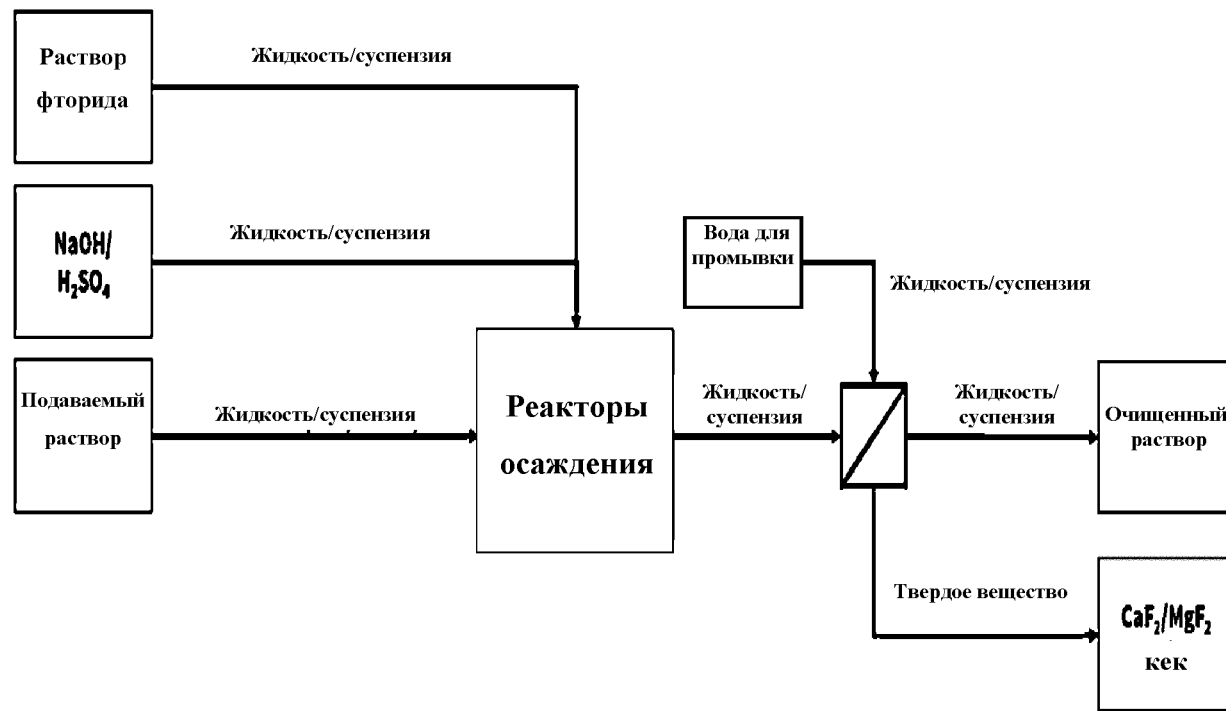
Фиг. 2



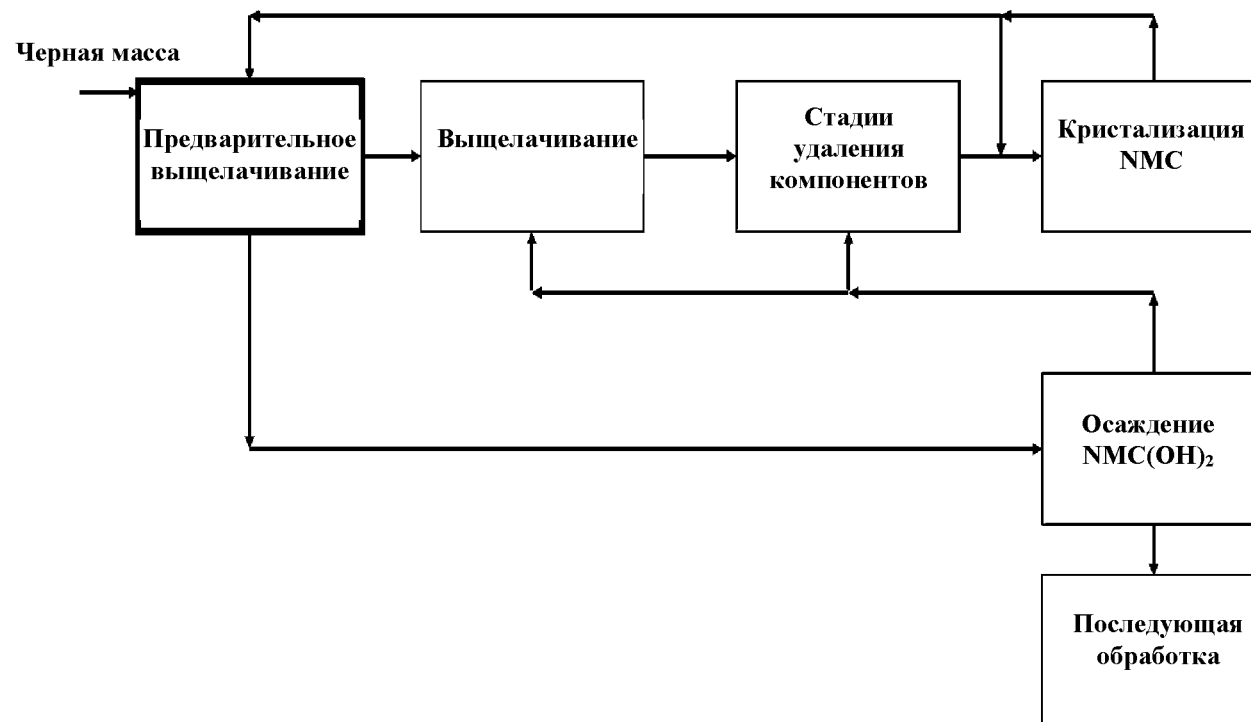
Фиг. 3



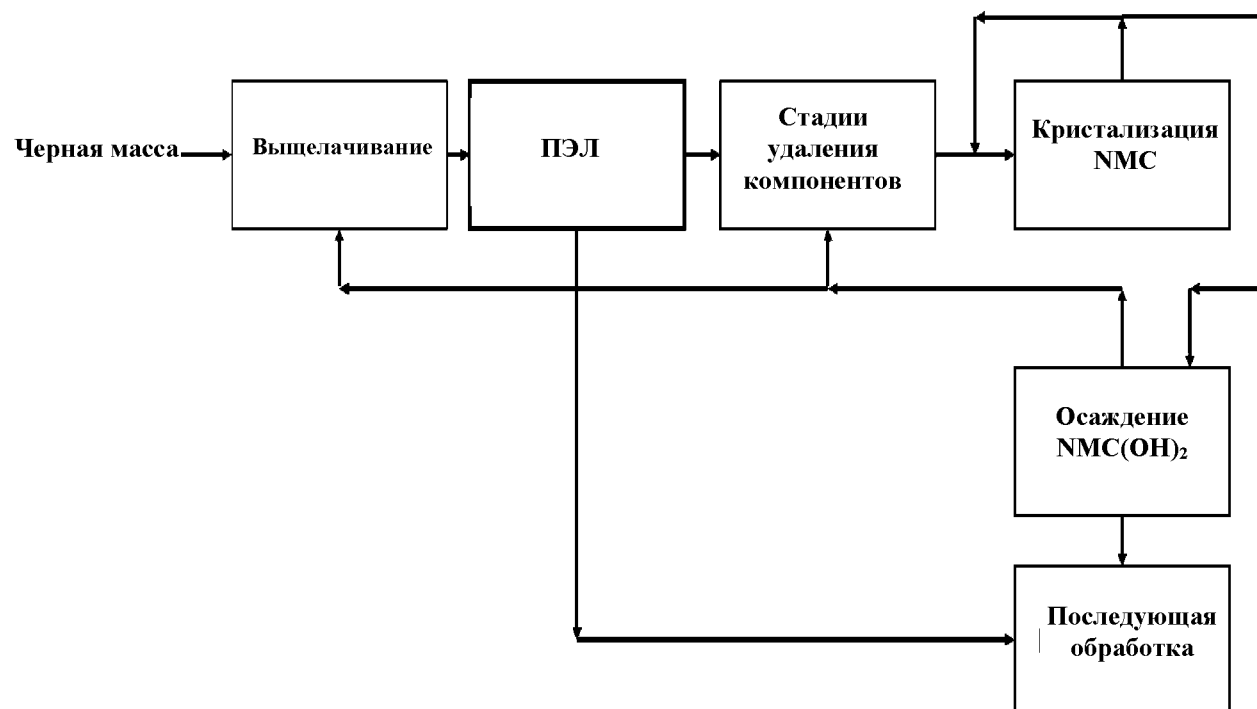
Фиг. 4



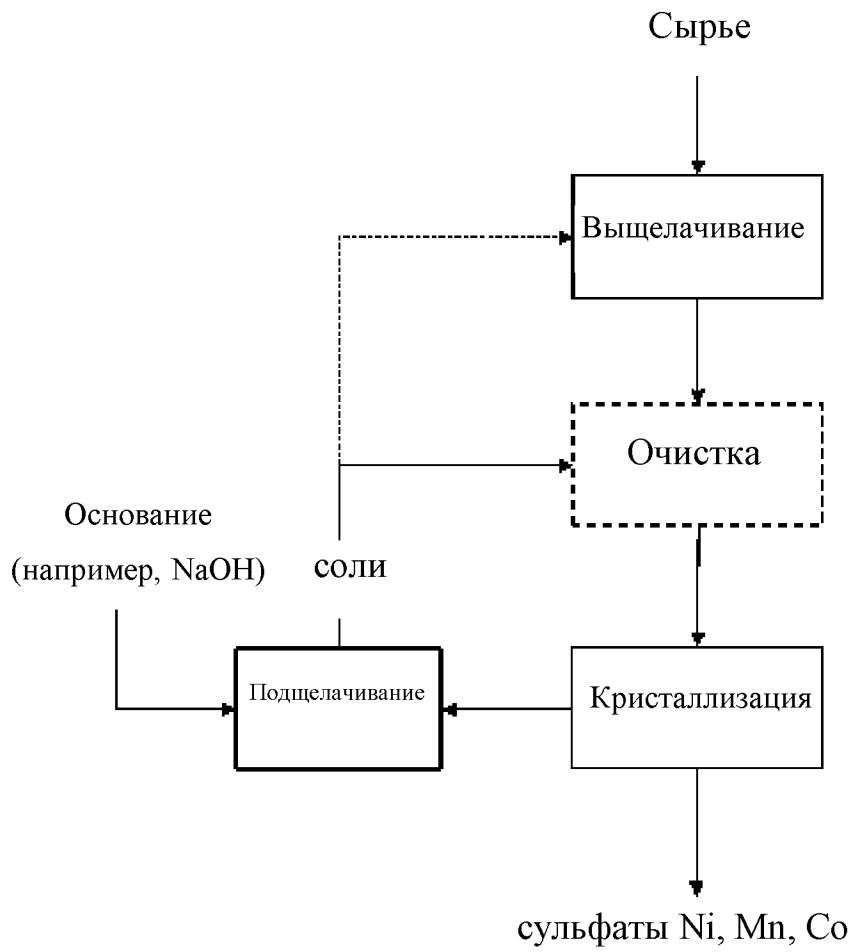
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



9/9

Способ обработки для кристаллизации сульфата металла

Фиг. 9