

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391263 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.08.03(22) Дата подачи заявки
2021.11.12(51) Int. Cl. C30B 7/14 (2006.01)
C01B 17/96 (2006.01)
C01G 45/10 (2006.01)
C01G 51/10 (2006.01)

(54) ПРОЦЕССЫ И СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

(31) 63/112,891

(32) 2020.11.12

(33) US

(86) PCT/CA2021/051614

(87) WO 2022/099422 2022.05.19

(71) Заявитель:
ХЭТЧ ЛТД. (СА)

(72) Изобретатель:

Фрэйзер Роберт Джон, Трак Андреа
Виньен, Харкук Луиза Кахина (СА)

(74) Представитель:

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

(57) Описаны способы производства кристаллизованного сульфата металла. Кристаллизованный сульфат металла может быть пригодным для аккумуляторных батарей. Способ может включать получение потока, содержащего ионы металла, и кристаллизацию сульфата металла из потока. Способ может включать прием потока с установки по обработке металлов и кристаллизацию сульфата металла из потока. Способ может представлять собой процесс электролитического выделения металла, включающий кристаллизацию потока, содержащего ионы металла, с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе. Процесс или способ может включать возврат маточного раствора выше по потоку или в процесс электролитического выделения металла.



A1

202391263

202391263

A1

ПРОЦЕССЫ И СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Приоритет настоящей заявки заявляется по дате подачи предварительной заявки США № 63/112,891, поданной 12 ноября 2020 г., содержание которой полностью включено в настоящее описание посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0001] Настоящее изобретение относится к процессам и способам производства кристаллизованных сульфатов металлов, в том числе в связи с установками для обработки металлов и процессами электролиза.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Кристаллизованные сульфаты металлов используются в аккумуляторных батареях, таких как ионно-литиевые аккумуляторные батареи. Например, кристаллизованные сульфаты металлов могут представлять собой сырье для изготовления катодных материалов, используемых в ионно-литиевых аккумуляторных батареях. Спрос на аккумуляторные батареи вырос в связи с продолжающимся технологическим прогрессом, таким как электрификация транспорта и желание сократить производство углекислого газа из обычных источников энергии. Желательны процессы и способы производства кристаллизованных сульфатов металлов, включая процессы и способы, которые интегрируются или используются с установками для обработки металлов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0003] Далее описаны варианты выполнения настоящего изобретения, исключительно в качестве примера, со ссылкой на прилагаемые чертежи.

[0004] Фиг.1 изображает схематическую диаграмму способа производства кристаллизованных сульфатов металлов в соответствии с вариантом выполнения настоящего изобретения, который включает получение содержащего ионы металла сырья для процесса электролитического выделения металла (EW) или восстановления водорода.

[0005] Фиг.2 изображает схематическую диаграмму способа производства сульфатов металлов в соответствии с другим вариантом выполнения настоящего

изобретения, который включает получение потока процесса электролитического выделения металла или процесса производства металлического промежуточного продукта.

[0006] Фиг.3 изображает схематическую диаграмму способа примера 1 в соответствии с вариантом выполнения настоящего изобретения.

[0007] Фиг.4 изображает схематическую диаграмму способа примера 2 в соответствии с вариантом выполнения настоящего изобретения.

[0008] Фиг.5 изображает схематическую диаграмму способа кристаллизации, объединенного с установкой электролитического выделения никеля, в соответствии с вариантом выполнения настоящего изобретения.

[0009] Фиг.6 изображает схематическую диаграмму способа кристаллизации, объединенного с установкой электролитического выделения никеля, в соответствии с вариантом выполнения настоящего изобретения.

[0010] Фиг.7 изображает блок-схему общего способа производства кристаллизованных сульфатов металлов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0011] Существует потребность в способах производства кристаллизованных сульфатов металлов. Кроме того, использование такого способа с существующими производственными процессами, такими как электролитическое выделение металлов, восстановление металлов водородом, промежуточное производство металлов или производство оксидов металлов, может обеспечить определенные преимущества. Например, один или несколько вариантов выполнения, описанных в настоящем документе, обеспечивают усовершенствование процесса электролитического выделения (EW) никеля (Ni), который дает металлический никель. В одном или нескольких вариантах выполнения часть Ni-содержащего сырья для электролитического выделения (EW) Ni или Ni-содержащего анолита из электролитического выделения (EW) Ni обрабатывают с использованием кристаллизации (наряду с другими стадиями очистки и/или удаления примесей) для производства сульфата никеля аккумуляторного качества. В одном или нескольких вариантах выполнения некоторая часть воды из Ni-содержащего сырья и анолита удаляется во время кристаллизации и не возвращается в процесс, тем самым обеспечивая способ управления водным балансом установки и модернизацию установки. Это может помочь снизить нагрузку на установку электролитического выделения никеля, например, путем модернизации установки и/или обеспечения дополнительного производства. Настоящее изобретение не ограничивается электролитическим выделением

никеля. В одном или нескольких вариантах выполнения кристаллизованный сульфат металла может быть получен из сырья или переработанных потоков, например, электролитического выделения никеля, электролитического выделения кобальта и/или электролитического выделения марганца. В одном или нескольких вариантах выполнения изобретения кристаллизованный сульфат металла может быть получен из сырья или переработанных потоков, например, для восстановления металла водородом, промежуточного производства металлов и/или производства оксида металла. В некоторых вариантах выполнения для производства кристаллизованных сульфатов металлов может подходить использование переработанных потоков, например, из электролитического выделения металла или промежуточного производства металлов. Переработанные потоки, обедненные ионами металлов, например, в результате восстановления металла водородом или производства оксида металла, могут не подходить для производства кристаллизованных сульфатов металлов. Любой подходящий поток, содержащий ионы металла, может быть использован в раскрытых в настоящем документе способах и процессах. Такие способы и процессы в соответствии с изобретением могут способствовать, например, диверсификации продукции, обеспечению выхода технологической воды для управления водным балансом установки, снижению эксплуатационных расходов (ОРЕХ) установки и/или модернизации установки.

[0012] Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в области, к которой относится настоящее изобретение.

[0013] Используемые в описании и формуле изобретения формы единственного числа включают также отсылку на множественное число, если из контекста явным образом не следует иное.

[0014] Термин «содержащий», используемый в данном документе, следует понимать как означающий, что приведенный ниже список не является исчерпывающим и может включать или не включать любые другие дополнительные подходящие элементы, например, один или несколько дополнительных признаков, компонентов и/или ингредиентов по мере необходимости.

[0015] Используемый в настоящем документе термин «сульфат металла» может относиться к любому из сульфата никеля, сульфата кобальта и/или сульфата марганца. Кроме того, «электролитическое выделение металлов» может относиться к процессу электролитического выделения, в результате которого получают любой один или комбинацию никеля, кобальта и/или металлического марганца. «Восстановление металла

водородом» может относиться к процессу восстановления никеля или кобальта водородом. «Промежуточное производство металлов» может относиться к процессу производства смешанного гидроксида или производства гидроксида кобальта. «Производство оксида металла» может относиться к процессу производства оксида никеля, оксида кобальта и/или оксида марганца, где это может происходить гидрометаллургическим путем, основанным в первую очередь на сульфатной химии.

[0016] Используемые в настоящем документе термины «кристаллизация», «кристаллизируя» или «кристаллизованный» могут относиться к процессу образования кристаллической сетки, которая избирательно формируется из сульфатов металлов в растворе, в результате чего образуется кристаллическое соединение (как может быть показано рентгеноструктурным методом). В одном или нескольких вариантах выполнения процессов или способов, раскрытых в настоящем документе, кристаллизация некристаллизованного сульфата металла включает получение исходного потока, содержащего некристаллизованный сульфат металла, в кристаллизаторе в условиях, достаточных для избирательной кристаллизации некристаллизованного сульфата металла. В одном или нескольких вариантах исходный продукт предварительно обрабатывают перед кристаллизацией. В одном или нескольких вариантах выполнения исходный продукт перед кристаллизацией обрабатывают серной кислотой. В одном или нескольких вариантах выполнения исходный продукт обрабатывают серной кислотой в количестве, достаточном для ускорения кристаллизации желаемых сульфатов металлов. В одном или нескольких вариантах выполнения исходный продукт обрабатывают серной кислотой в количестве, достаточном для подавления кристаллизации нежелательных продуктов, таких как сульфат натрия или другие соли. В одном или нескольких вариантах выполнения избирательная кристаллизация некристаллизованного сульфата металла может включать избирательную кристаллизацию любого одного или комбинации NiSO_4 , CoSO_4 и/или MnSO_4 из раствора (например, с помощью кристаллизатора с принудительной циркуляцией под вакуумом и т.д. с отсутствием кристаллизации натрия, лития, марганца в зависимости от материала исходного продукта) для производства кристаллизованных сульфатов металлов в маточном растворе. Эти кристаллизованные сульфаты металлов затем могут быть выгружены из кристаллизатора, таким образом изолируя их от маточного раствора. Если одного цикла кристаллизации (например, с использованием одного кристаллизатора) недостаточно для производства кристаллизованных сульфатов металлов (что может произойти, например, с более грязными материалами исходного продукта), кристаллы, выгруженные из кристаллизатора, могут быть растворены в чистой или оборотной воде перед введением во

второй цикл кристаллизации (например, с использованием второго кристаллизатора) для перекристаллизации. После кристаллизации маточный раствор может все еще содержать нежелательные соли/металлы (например, Mg, Na, кальций, K, бораты и т. д.), а также оставшиеся некристаллизованные сульфаты металлов и/или дополнительные растворенные ионы металлов. Для избирательного извлечения оставшихся некристаллизованных сульфатов металлов из оставшихся нежелательных материалов в растворе маточный раствор можно «сравить» из кристаллизатора. Поток вымывания из кристаллизатора может использоваться выше по технологической цепочке в установке, такой как установка электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, промежуточного производства металла или установка производства оксида металла. Поток вымывания может быть возвращен на этап электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, промежуточного производства металла или этапа производства оксида металла в технологическом процессе установки. Кристаллизаторы различных типов могут быть подходящими для избирательной кристаллизации некристаллизованного сульфата металла из исходного раствора. Такие кристаллизаторы включают, но не ограничиваются ими, испарительные кристаллизаторы, кристаллизаторы с принудительной циркуляцией (FC), кристаллизаторы с непрямой принудительной циркуляцией (IFC) и кристаллизаторы с отводной трубной перегородкой (DTB). Условия и рабочие параметры таких кристаллизаторов можно выбирать в зависимости от типа и чистоты кристаллизуемого сульфата металла и/или типа и концентрации примесей в исходном растворе.

[0017] Используемый в настоящем документе термин «поток» относится к текучей среде, поступающей или выходящей с любой стадии перерабатывающей установки. Термины «исходный продукт» и «обработанный поток» могут использоваться взаимозаменяемо с термином «поток», где «исходный продукт» более конкретно относится к подаваемому ресурсу стадии в перерабатывающей установке, а «обработанный поток» более конкретно относится к выпускаемому ресурсу стадии в перерабатывающей установке. Термины «маточный раствор» и «поток вымывания» могут использоваться в настоящем документе взаимозаменяемо для описания жидкости, оставшейся после процесса кристаллизации. В одном или нескольких вариантах выполнения процессов или способов, раскрытых в настоящем документе, поток или исходный продукт может представлять собой промежуточный исходный продукт. Промежуточный исходный продукт — это исходный продукт, предварительно переработанное из неочищенного материала или исходного сырья. Промежуточный исходный продукт может содержать

примеси с более низкими концентрациями после предварительной обработки, чем исходный продукт. В одном или нескольких вариантах выполнения поток или исходный продукт содержит помимо примесей, таких как натрий, кальций, магний, калий и/или бораты, металлы, необходимые для производства материалов для аккумуляторов, такие как кобальт, марганец и/или никель. Для описанного в настоящем документе способа или процесса может быть использован любой подходящий поток, содержащий ионы металла. Поток может представлять собой по меньшей мере часть потока сырья для электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, промежуточного производства металла (или осаждения) или стадии производства оксида металла в процессе. Поток может представлять собой по меньшей мере часть переработанного потока из электролитического выделения металла или промежуточного производства металлов.

[0018] Используемые в настоящем документе термины «процесс», «процесс обработки» или «обработка» могут относиться к процессу или стадии на перерабатывающей установке. Стадия перерабатывающей установки может дополнительно включать стадию предварительной обработки, стадию удаления примесей или их комбинацию. «Стадия» на перерабатывающей установке может включать, помимо прочего, любое одно из следующего или их комбинацию: механическую обработку (например, измельчение или дробление); выщелачивание; отделение осадков; удаление примесей; экстракцию растворителем; электролитическое выделение металла; восстановление металла водородом; промежуточное производство металла; производство оксида металла; обработку реагентом (например, подкисление, подщелачивание или нейтрализацию); или другую физическую обработку (например, кристаллизацию, выпаривание, центрифугирование, растворение, фильтрацию или очистку).

[0019] 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. Используемый в настоящем документе термин «примесь», будучи выделенным из сырья, может быть полезным, ценным или желательным материалом. Более того, сам сульфат металла может быть «примесью» в другом сульфате металла. Например, марганец и/или сульфат кобальта можно рассматривать в одном или нескольких вариантах выполнения как примесь в кристаллизованном сульфате никеля и т. д.

[0020] В соответствии с одним вариантом выполнения настоящего изобретения

предложены способ и процесс, или способ и процесс для установки. Способ и процесс включают: получение по меньшей мере части потока, например, со стадии установки; кристаллизацию сульфата металла из потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе; и возврат маточного раствора, например, на ту же или другую стадию установки. Установка может представлять собой установку для электролитического выделения металла, установку для восстановления металла водородом, установку для производства металлического промежуточного продукта или установку для производства оксида металла.

[0021] В одном аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ кристаллизации сульфата металла, включающий: прием по меньшей мере части потока из установки для обработки металлов, причем поток содержит ионы металлов; добавление источника сульфата в поток с образованием сульфата металла; кристаллизацию сульфата металла из потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; и возврат маточного раствора выше по потоку в процессе или возврат маточного раствора в установку для обработки металлов.

[0022] В одном аспекте настоящего изобретения предложен способ производства кристаллизованного сульфата металла с помощью перерабатывающей установки, включающий: прием по меньшей мере части потока со стадии перерабатывающей установки; кристаллизацию сульфата металла из потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе; и возврат маточного раствора в виде потока вымывания на ту же стадию или другую стадию перерабатывающей установки, причем перерабатывающая установка представляет собой установку для электролитического выделения металла, установку для восстановления металла водородом, установку для производства металлического промежуточного продукта или установку для производства оксида металла.

[0023] В одном аспекте настоящего изобретения предложен способ для установки для электролитического выделения металла, установки для восстановления металла водородом, установки для производства металлического промежуточного продукта или установки для производства оксида металла, причем способ включает: прием по меньшей мере части потока исходного продукта из установки для электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, производства металлического промежуточного продукта или производства оксида металла; кристаллизацию сульфата металла из потока исходного продукта с образованием кристаллизованного сульфата

металла в маточном растворе; и возврат маточного раствора в установку. В одном аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ для установки для электролитического выделения металла, включающий: получение по меньшей мере части анолита из установки для электролитического выделения металла; кристаллизацию сульфата металла из потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе; и возврат маточного раствора в установку для электролитического выделения металла или в предшествующие технологические процессы. В одном аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ кристаллизации сульфата металла, причем способ включает получение металлосодержащего сырья в качестве побочного потока из установки для электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, производства металлического промежуточного продукта или производства оксида металла; кристаллизацию сульфата металла из металлосодержащего сырья с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе; и подачу маточного раствора в качестве потока вымывания в установку.

[0024] Прием потока

[0025] В одном или нескольких вариантах выполнения настоящее изобретение обеспечивает способ для установки по обработке металлов, включающий: прием по меньшей мере части потока из установки; и кристаллизацию сульфата металла из потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе. В одном или нескольких вариантах выполнения установка для обработки металлов может представлять собой установку для электролитического выделения никеля. В одном или нескольких вариантах выполнения кристаллизованный сульфат металла может быть получен из исходных материалов или переработанных потоков, например, электролитического выделения никеля, электролитического выделения кобальта и/или электролитического выделения марганца. В одном или нескольких вариантах выполнения изобретения кристаллизованный сульфат металла может быть получен из исходных материалов или переработанных потоков, например, для восстановления металла водородом, промежуточного производства металлов и/или производства оксида металла.

[0026] В одном или нескольких вариантах выполнения процесс или способ, раскрытые в настоящем документе, могут быть использованы в существующей установке или могут быть интегрированы в новую спроектированную установку. Поток с установки может быть направлен непосредственно в процесс или способ, либо поток может храниться, транспортироваться или очищаться до того, как он будет получен в процессе или способе.

[0027] Поток или его часть могут быть получены из стадии установки. Поток может

представлять собой исходный продукт для стадии электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, производства металлического промежуточного продукта или производства оксида металла установки. Поток может представлять собой анолит со стадии электролитического выделения металла установки.

[0028] В некоторых вариантах выполнения использование переработанных потоков, например, из электролитического выделения металла или производства металлического промежуточного продукта, может подходить для производства кристаллизованных сульфатов металлов. Переработанные потоки, обедненные ионами металлов, например, в результате восстановления металла водородом или производства оксида металла, могут не подходить для производства кристаллизованных сульфатов металлов. Любой подходящий поток, содержащий ионы металла, может быть использован в раскрытых в настоящем документе способах и процессах.

[0029] Поток может содержать ионы никеля, кобальта или марганца. Поток может представлять собой водный раствор, содержащий сульфат металла. Поток может быть получен и кристаллизован без дальнейшей обработки, или поток может быть очищен посредством одной или нескольких стадий очистки.

[0030] В одном или нескольких вариантах выполнения в поток может быть добавлена борная кислота. Борная кислота может быть добавлена для подавления кристаллизации солей натрия. Борную кислоту можно добавлять только в ту часть потока, которая поступает на кристаллизацию. В одном или нескольких вариантах выполнения борная кислота может уже присутствовать в потоке. Например, борная кислота может быть добавкой, благоприятной для электролитического выделения никеля, и может присутствовать в потоке никельсодержащего анолита, полученного электролитическим выделением никеля.

[0031] В одном или нескольких вариантах выполнения кристаллизация сульфата металла дополнительно включает обработку потока серной кислотой. Способ или процесс может включать обработку потока серной кислотой на стадии кристаллизации или на стадии очистки. Если поток содержит сульфат металла, серную кислоту можно добавлять или не добавлять в поток. Если поток содержит ионы металлов, к потоку можно добавить серную кислоту или другой источник сульфата.

[0032] Рафинирование

[0033] В одном или нескольких вариантах выполнения процесс или способ, как описано в настоящем документе, дополнительно включает, необязательно, очистку потока перед кристаллизацией. Очистка может включать очистку водного раствора, содержащего

сульфат металла (например, потока с установки), где поток подвергается любой одной или комбинации стадий очистки (также называемых в настоящем документе стадиями удаления примесей или компонентов) для удаления конкретных примесей или таких компонентов, как: Cu (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т. д.), Fe и Al (например, посредством осаждения, ионного обмена и т. д.), Zn (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, ионного обмена и т. д.), Co (например, с помощью экстракции растворителем, ионного обмена, осаждения и т. д.), Ca (например, с помощью экстракции растворителем, ионного обмена и т. д.), Mg (например, с помощью экстракции растворителем, ионного обмена и т. д.) или F (например, путем добавления кальция/извести). Тип и количество удаляемых примесей или компонентов зависит, по меньшей мере частично, от типа сырья, из которого формируется поток, а также от характеристик конечного продукта, получаемого в процессе.

[0034] Примеры примесей или компонентов, подлежащих удалению, включают, но не ограничиваются ими, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), литий (Li), никель (Ni), кобальт (Co) и марганец (Mn). Компоненты, которые необходимо удалить, могут включать любой один или два из никеля, кобальта и марганца, так что только один или два из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4) выделяют из кристаллизатора; например, для использования в качестве конечного продукта, такого как сульфат(ы) металла для аккумуляторных батарей. В противном случае все три: сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4) выделяют из кристаллизатора. Когда требуются сульфаты металлов для аккумуляторных батарей, существуют специальные спецификации продукта (например, предельные значения) для таких примесей, которые допускаются, например, для сульфата никеля для аккумуляторных батарей; при этом концентрация любых таких примесей, которые присутствуют в технологическом исходном продукте, воде или реагентах в количестве, превышающем указанную спецификацию продукта, должна быть уменьшена.

[0035] Существует множество подходящих способов удаления примесей или компонентов из потока. Такие способы включают, но не ограничиваются ими, осаждение, выщелачивание при атмосферном давлении или под давлением, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементацию. Выбор подходящего способа (и условий его работы) зависит, по меньшей мере частично, от типа и количества удаляемых примесей или компонентов, а также от технических характеристик конечного продукта, получаемого в процессе. Например, медь может быть удалена путем осаждения, экстракции

растворителем, сульфидирования, цементации или ионного обмена и т. д.; железо и алюминий могут быть удалены путем осаждения или ионного обмена и т. д.; цинк можно удалить сульфидированием, экстракцией растворителем или ионным обменом и т. д.; а кобальт и/или марганец могут быть удалены с помощью экстракции растворителем, ионного обмена или окислительного осаждения и т. д. Условия и рабочие параметры для каждого способа общеизвестны и могут быть выбраны в зависимости от типа и количества примеси или компонента, подлежащего удалению.

[0036] Например, цементация представляет собой процесс, включающий окислительно-восстановительную реакцию между ионом первого металла и первым твердым металлом, при которой ион первого металла восстанавливается до второго твердого металла под действием первого, а первый твердый металл, в свою очередь, окисляется до иона второго металла. Цементация может быть выбрана для удаления, например, меди, поскольку она может добавить в процесс ценные металлы (например, путем добавления Ni, если в качестве первого твердого металла используется порошок никеля) без использования других реагентов; и/или поскольку это позволяет удалять примеси (например, путем восстановления) без добавления в процесс кислотных или основных реагентов.

[0037] Стадии очистки для удаления примесей или компонентов из потока могут быть выбраны таким образом, чтобы свести к минимуму использование кислотных или основных реагентов. Например, Cu можно удалять с помощью цементации с никелевым порошком, для чего требуется небольшое количество кислоты и не требуется основание, и при этом не образуется кислота; напротив, для удаления Cu экстракцией растворителем (SX) требуется один моль серной кислоты на моль удаленного Cu, при этом вся указанная добавленная кислота должна быть нейтрализована основанием ниже по потоку. Другие примеси, такие как Fe и Al, можно удалять путем осаждения путем повышения pH (например, примерно до 5,5), что требует добавления основания, но не добавления кислоты; основание, которое может быть введено в качестве внешнего нейтрализующего агента или в виде соли основного металла, образующейся ниже по ходу процесса. Напротив, удаление Fe и Al с помощью ионного обмена (IX) требует добавления основания для загрузки Fe и Al в ионообменную колонну, а также добавления кислоты для удаления Fe и Al из ионообменной колонны, а также дополнительных реагентов или стадий процесса по преобразованию этих примесей в удаляемую форму.

[0038] В одном или нескольких вариантах выполнения настоящего изобретения предложен способ очистки, в котором поток, содержащий некристаллизованный сульфат

металла, дополнительно содержит вторую часть примесей кальция и/или магния из сырья, а очистка включает добавление в поток источника фторида, избирательное взаимодействие источника фторида со второй частью примесей кальция и/или магния с образованием соединений фторида кальция и/или магния и осаждение соединений фторида кальция и/или магния из выщелоченного раствора.

[0039] В одном или нескольких вариантах выполнения настоящего изобретения предложен способ очистки, в котором поток, содержащий некристаллизованный сульфат металла, дополнительно содержит вторую часть примесей кальция и/или магния из исходного сырья, а очистка включает стадию экстракции растворителем, на котором избирательно экстрагируют по меньшей мере вторую часть примесей кальция и/или магния из потока раствора на или в реагент для экстракции растворителем. В одном или нескольких вариантах выполнения стадия экстракции растворителем дополнительно включает очистку примесей кальция и/или магния от реагента для экстракции растворителем.

[0040] Кристаллизация / совместная кристаллизация

[0041] Процессы и способы, описанные в настоящем документе, включают кристаллизацию сульфата металла из потока с установки с образованием кристаллизованного сульфата металла.

[0042] Поток или, необязательно, очищенный поток вводят в кристаллизатор в условиях, достаточных для избирательной кристаллизации или совместной кристаллизации любого одного или комбинации сульфата никеля, сульфата кобальта и/или сульфата марганца из раствора. Такая избирательная кристаллизация происходит с отсутствием кристаллизации таких компонентов, как аммоний, литий, натрий, калий, магний, которые остаются в потоке (в зависимости от исходного сырья) с получением одного или нескольких кристаллизованных сульфатов металлов (например, сульфатов никеля, марганца и/или кобальта) в маточном растворе.

[0043] Для воздействия на избирательную кристаллизацию или совместную кристаллизацию сульфатов никеля, марганца и/или кобальта могут подходить различные типы кристаллизаторов. Такие кристаллизаторы включают, но не ограничиваются ими, испарительные кристаллизаторы, кристаллизаторы с принудительной циркуляцией (FC), кристаллизаторы с непрямой принудительной циркуляцией (IFC) и кристаллизаторы с отводной трубной перегородкой (DTB). Условия и рабочие параметры для таких кристаллизаторов могут быть выбраны в зависимости от типа и чистоты кристаллизуемого сульфата металла и/или типа и концентрации примесей в потоке. Например, если используется кристаллизатор IFC или DTB, при кристаллизации сульфатов металлов могут

образовываться более крупные кристаллы; это может ингибировать захват примесей во время указанной кристаллизации, таких как литий, натрий, магний и/или калий. Если используется кристаллизатор с принудительной циркуляцией, он может работать под вакуумом для мгновенного охлаждения потока до температуры окружающей среды (например, около 25 °С), что, в свою очередь, может способствовать испарению воды и кристаллизации сульфата металла. В таких случаях количество испаряемой свободной воды может быть меньше количества, необходимого для достижения точки насыщения некоторых примесей, таких как литий или натрий. Когда кристаллизатор используется для избирательной кристаллизации вместе сульфата никеля, сульфата кобальта и сульфата марганца с отсутствием кристаллизации примесей, таких как литий и натрий, кристаллизатор может работать при уровне pH от 1 до 5 или от 1,5 до 2,5. В некоторых вариантах выполнения эффективным является уровень pH менее 0, менее 1,5 или от 0,5 до 1,5.

[0044] Кроме того, условия и рабочие параметры кристаллизатора могут быть выбраны для избирательной кристаллизации одного сульфата металла или комбинации сульфатов металлов по сравнению с другими сульфатами и компонентами (например, примесями) в растворе. Например, когда концентрация одного или двух сульфатов металлов в потоке очень низкая, а концентрация третьего сульфата металла гораздо выше, тщательный выбор скорости вымывания кристаллизатора (например, достаточно высокой скорости вымывания) может обеспечить избирательную кристаллизацию сульфата третьего металла по сравнению с сульфатами одного или двух металлов.

[0045] Условия и рабочие параметры кристаллизатора также могут быть выбраны для управления чистотой кристаллизуемых сульфатов металлов. Вымывание маточного раствора из кристаллизатора во время кристаллизации и скорость, с которой происходит вымывание, могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов; например, путем избирательного ингибирования кристаллизации примесей. Как используется в настоящем документе, выбор скорости вымывания для избирательного ингибирования кристаллизации конкретной примеси означает установку скорости вымывания из кристаллизатора в пределах диапазона возможных скоростей вымывания, который ингибирует кристаллизацию конкретной примеси в большей степени, чем она могла бы ингибировать кристаллизацию другой примеси. Скорость вымывания может быть выбрана таким образом, чтобы максимально ингибировать кристаллизацию конкретной примеси. Примесями могут быть натрий, калий, магний и т. д. Использование более высокой скорости вымывания маточного раствора помогает поддерживать более низкие

концентрации примесей и других компонентов в маточном растворе, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. В одном примере, если необязательно очищенный поток имеет более низкую чистоту, например, 10, из-за 30-процентного увеличения содержания примесей в первичном исходном продукте, это приводит к более низкому выходу кристаллизации сульфата металла за один проход порядка от 5 до 10 % и более высокое общее вымывание маточного раствора.

[0046] Кроме того, растворимость примесей может зависеть от температуры; следовательно, выбор температуры кристаллизатора, а также скорости вымывания из кристаллизатора может быть эффективным для управления чистотой кристаллизуемого(ых) сульфата(ов) металла. Например, растворимость сульфата лития уменьшается с повышением температуры, поэтому, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, любой сульфат лития, оставшийся в потоке, может выпасть в осадок и повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если кристаллизатор работает при более низких температурах, сульфат лития может остаться в растворе; и увеличение скорости вымывания из кристаллизатора может удалить сульфат лития из кристаллизатора и предотвратить его выход из раствора с кристаллизующимся(и) сульфатом(ами) металла. В качестве альтернативы, если кристаллизатор работает в различных температурных условиях при сохранении той же скорости вымывания, могут быть получены различные уровни загрязнения литием. Напротив, растворимость натрия увеличивается с повышением температуры. Таким образом, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, натрий может оставаться в растворе; и увеличение скорости вымывания из кристаллизатора может удалять натрий из кристаллизатора до того, как он сможет выйти из раствора с кристаллизующимися сульфатами металлов. Однако, если кристаллизатор работает при более низких температурах, натрий, остающийся в маточном растворе, может осаждаться из-за его более низкой растворимости или может реагировать с никелем с образованием двойных солей, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов.

[0047] Растворимость примесей также может зависеть от количества свободной воды, присутствующей в потоке и/или маточном растворе; следовательно, управление уровнями воды в кристаллизаторе может быть эффективным средством управления чистотой кристаллизуемого(ых) сульфата(ов) металла. Например, в некоторых случаях сульфаты металлов кристаллизуются из раствора в виде гидратов сульфатов металлов (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, лития, натрия, калия, магния и т. д.) в маточном растворе также может увеличиваться до такой степени, что они кристаллизуются из раствора и влияют на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если к потоку и/или маточному раствору в кристаллизаторе добавлено достаточное количество воды, или если это количество избыточной воды остается в потоке после предварительной обработки (например, по меньшей мере столько воды, сколько ожидается теряться из-за образования гидратов), присутствие этой свободной воды может препятствовать кристаллизации примесей из раствора.

[0048] Кристаллизованные сульфаты металлов могут быть выделены из маточного раствора путем их выпуска из кристаллизатора. Например, кристаллизованные сульфаты металлов могут быть выпущены в виде взвеси, которую пропускают через фильтр или центрифугу для отделения кристаллов от маточного раствора. Фильтрат или фугат (т. е. маточный раствор) затем можно направить обратно в кристаллизатор или часть его можно стравить; а выделенные кристаллы можно промыть на фильтре или центрифугировать и высушить. В некоторых случаях использования только одного кристаллизатора недостаточно для производства достаточно чистых кристаллизованных сульфатов металлов, например, когда поток формируется из более грязного сырья. Кристаллы, выгруженные из первого кристаллизатора, затем могут быть растворены в воде (например, в чистой или оборотной воде) перед введением во второй кристаллизатор для перекристаллизации и дальнейшей очистки.

[0049] В процессе может быть получен любой кристаллизованный сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4) или их комбинация. Процесс может производить любой один или два из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В процессе могут быть получены все три вида: кристаллический сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4). Из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в процессе, некоторые могут быть пригодны для аккумуляторных батарей. Из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в процессе, некоторые могут быть пригодны для использования в гальванике. Из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в процессе, некоторые могут представлять собой гидраты сульфатов металлов (например, кристаллизованные сульфаты металлов и молекулы воды, объединенные в различных соотношениях как неотъемлемая часть кристалла; например, соотношение одной молекулы воды на металл сульфата, или шесть молекул воды на сульфат металла,

или семь молекул воды на сульфат металла).

[0050] В одном или нескольких вариантах выполнения настоящего изобретения кристаллизация сульфата металла дополнительно включает вымывание маточного раствора и регулирование скорости вымывания из кристаллизатора для избирательного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла. В одном или нескольких вариантах выполнения кристаллизация сульфата металла дополнительно включает регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе посредством одного или нескольких из регулирования скорости испарения воды из кристаллизатора и регулирования добавления воды в кристаллизатор для избирательного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла.

[0051] В одном или нескольких вариантах выполнения настоящего изобретения кристаллизация сульфата металла включает избирательную кристаллизацию любого одного или двух из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В одном или нескольких вариантах выполнения описанного в настоящем документе процесс кристаллизация сульфата металла включает избирательную кристаллизацию любой комбинации сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В одном или нескольких вариантах выполнения способа, описанного в настоящем документе, кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллический сульфат металла для аккумуляторных батарей или кристаллический сульфат металла для гальванического покрытия.

[0052] В одном или нескольких вариантах выполнения поток содержит ионы металлов. Если поток не содержит достаточного количества сульфата для кристаллизации сульфата металла, то к потоку можно добавить источник сульфата. Источник сульфата может быть добавлен к потоку на стадии очистки или на стадии кристаллизации. В одном или нескольких вариантах выполнения источником сульфата является серная кислота. В одном или нескольких вариантах выполнения серная кислота может быть добавлена в поток или в кристаллизатор для любой подходящей цели, такой как благоприятствование кристаллизации одного сульфата металла по сравнению с другим. Например, чтобы способствовать кристаллизации сульфата никеля по сравнению с кристаллизацией сульфата натрия, можно добавить серную кислоту.

[0053] Повторное использование

[0054] В одном или нескольких вариантах выполнения процессы и способы, раскрытые в настоящем документе, могут включать возврат маточного раствора в установку. Установка может представлять собой одну или несколько установок для

электролитического выделения металла, установок для восстановления металла водородом, установок для производства металлического промежуточного продукта или установок для производства оксида металла. Когда поток поступает в процесс или способ с данной стадии установки, возврат маточного раствора может включать возврат маточного раствора в ту же или другую стадию установки. Маточный раствор может быть возвращен выше по потоку от стадии электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, производства металлического промежуточного продукта или производства оксида металла установки. Маточный раствор может быть возвращен ниже по потоку от стадии электролитического выделения металла, восстановления металла водородом, производства металлического промежуточного продукта или производства оксида металла установки.

[0055] В одном или нескольких вариантах выполнения процессы и способы, раскрытые в настоящем документе, могут включать кристаллизацию сульфата металла на первой стадии кристаллизации и второй стадии кристаллизации. Кристаллизованный сульфат металла с первой стадии кристаллизации может быть повторно растворен и перекристаллизован на второй стадии кристаллизации. Маточный раствор с первой стадии кристаллизации и/или второй стадии кристаллизации может быть рециркулирован или возвращен либо в первую стадию кристаллизации, либо в другую стадию установки или процесса.

[0056] В одном или нескольких вариантах выполнения маточный раствор может представлять собой поток вымывания, используемый для предварительной загрузки органического экстрагента на стадии экстракции растворителем установки, с извлекаемым сульфатом металла для снижения содержания натрия, аммония или концентрации катионов других примесей в потоке, в который возвращается маточный раствор.

[0057] В одном или нескольких вариантах выполнения маточный раствор может быть кислым. Кислый маточный раствор может быть возвращен в установку. Кислый маточный раствор можно использовать в качестве потока вымывания, а поток вымывания можно использовать вверх по технологической цепочке в установке в качестве выщелачивающего агента. В одном или нескольких вариантах выполнения рН маточного раствора можно регулировать. В одном или нескольких вариантах выполнения маточный раствор может быть подщелачен, например, как показано на Фиг.7. Подщелоченный маточный раствор можно использовать выше по технологической цепочке в процессе или возвращать в установку. Маточный раствор, кислый, нейтрализованный или щелочной, можно использовать или утилизировать любым подходящим способом, не отходя от

сущности настоящего изобретения.

[0058] Процесс производства сульфата металла

[0059] В одном или нескольких вариантах выполнения настоящего изобретения процесс или способ, описанный в настоящем документе, обеспечивает избирательную кристаллизацию или совместную кристаллизацию любого одного или комбинации сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В одном или нескольких вариантах выполнения описанный в настоящем документе процесс обеспечивает избирательную кристаллизацию или совместную кристаллизацию одного или двух из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В одном или нескольких вариантах выполнения описанный в настоящем документе процесс обеспечивает избирательную совместную кристаллизацию всех трех из кристаллизованного сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В одном или нескольких вариантах выполнения описанный в настоящем документе процесс обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов для аккумуляторных батарей. В одном или нескольких вариантах выполнения способ обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов гальванического качества. В одном или нескольких вариантах выполнения в описанном в настоящем документе способе не используются циклы экстракции растворителем для выделения кристаллизованных сульфатов металлов аккумуляторного качества. В одном или нескольких вариантах выполнения описанный в настоящем документе способ снижает капитальные и эксплуатационные затраты; увеличивает выход кристаллизующихся сульфатов металлов; и/или уменьшает или устраняет сульфат натрия в виде твердых отходов (когда в качестве внешнего нейтрализующего агента используется гидроксид натрия, при этом сульфат натрия снова превращается в гидроксид натрия посредством электролиза, или когда количество требуемого внешнего нейтрализующего агента снижено).

[0060] В некоторых вариантах выполнения процесс или способ, описанный в настоящем документе, снижает капитальные и эксплуатационные затраты, поскольку в нем используется кристаллизатор для выделения кристаллизованных сульфатов металлов вместо циклов экстракции растворителем. Хотя кристаллизация требует затрат энергии, она не требует использования дополнительных реагентов, что снижает эксплуатационные расходы. Кроме того, капитальные затраты, связанные с кристаллизацией, ниже, чем затраты, связанные с циклами экстракции растворителем.

[0061] В других вариантах выполнения процесс или способ, описанные в настоящем

документе, снижают капитальные и эксплуатационные затраты благодаря сокращению использования реагентов. Например, цикл экстракции растворителем никеля для образования сульфата никеля требует расхода 1 моля серной кислоты и 2 молей гидроксида натрия на моль получаемого сульфата никеля. Напротив, кристаллизация не требует использования каких-либо добавленных реагентов. Описанный в настоящем документе способ может сократить использование реагентов, даже если стадия экстракции растворителем используется как часть стадии очистки, поскольку указанная экстракция растворителем, как правило, будет иметь меньшую нагрузку (т. е. примеси в более низких концентрациях), и поэтому потребуется меньше кислоты и основания. В некоторых вариантах выполнения описанный в настоящем документе способ снижает капитальные и эксплуатационные затраты благодаря уменьшению количества стадий обработки. Сокращение количества этапов способа не только снижает капитальные и эксплуатационные затраты, но также снижает сложность процесса и, следовательно, снижает сложность инфраструктуры и наборов навыков, необходимых для выполнения способа. Например, экстракция растворителем представляет собой относительно сложную единичную операцию, требующую нескольких стадий экстракции, очистки скруббером и отгонки; и требующие систем для очистки водных стоков, удаления шлама, рекуперации органических паров и противопожарной защиты. Используя кристаллизатор для выделения кристаллизованных сульфатов металлов вместо циклов экстракции растворителем, можно избежать такой сложности процесса (и связанных с этим затрат).

[0062] В других вариантах выполнения процесс или способ, описанный в настоящем документе, увеличивает выход кристаллизованных сульфатов металлов благодаря снижению или предотвращению добавления определенных примесей или компонентов, таких как натрий, калий, или магний, на стадиях очистки процесса или на предшествующих стадиях в установке. Например, по мере увеличения выхода кристаллизованных сульфатов металлов за один проход в кристаллизаторе также увеличивается концентрация примесей, таких как натрий и т.д., в маточном растворе. В результате скорость вымывания из кристаллизатора также должна увеличиваться, чтобы управлять чистотой кристаллизованных сульфатов металлов (например, путем ингибирования или предотвращения приближения концентрации примесей к их концентрациям насыщения в маточном растворе). Однако увеличение скорости вымывания кристаллизатора может привести к неэффективности, поскольку вымываемые некристаллизованные сульфаты металлов будут подщелачиваться и осаждаться, расходуя реагенты. Таким образом, уменьшение или предотвращение добавления этих примесей на стадиях выщелачивания

и/или рафинирования процесса означает, что кристаллизатор может работать с более низкой скоростью вымывания, избегая при этом совместной кристаллизации примесей с сульфатами металлов, что может улучшить выход кристаллизованных сульфатов металлов при одновременном снижении эксплуатационных расходов. В одном или нескольких вариантах выполнения способа, в соответствии с настоящим изобретением, добавление конкретных примесей (например, натрия, магния и т. д.) снижается или предотвращается благодаря использованию основных солей металлов (например, гидроксидов металлов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и др.), осажденных из маточного раствора, вымываемого из кристаллизатора, и подщелачивается. В некоторых вариантах выполнения осаждением и промывкой щелочных солей металлов тщательно управляют (например, путем выбора уровней pH, использования двухступенчатых стадий осаждения и т. д.) для уменьшения или предотвращения осаждения примесей (например, лития, натрия, магния, и др.) в щелочные соли металлов.

[0063] В некоторых вариантах выполнения процесс или способ, описанный в настоящем документе, увеличивает выход кристаллизованных сульфатов металлов благодаря использованию цикла выделения и рециркуляции кристаллизационных маточных растворов. Повторяющийся характер цикла обеспечивает очень хорошее извлечение кристаллизованных сульфатов металлов.

[0064] В некоторых вариантах выполнения процесс или способ, описанные в настоящем документе, снижают капитальные или эксплуатационные затраты, поскольку он дает продукты сульфата металла из потоков, содержащих ионы металла. Сульфаты металлов могут быть пригодны для аккумуляторных батарей и могут быть дополнительным и ценным продуктом для существующей установки по обработке металлов.

[0065] Для лучшего понимания изобретения, описанного в данном документе, приведены следующие примеры. Следует понимать, что эти примеры предназначены только для иллюстративных целей. Следовательно, они никоим образом не должны ограничивать объем настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

[0066] Пример 1

[0067] *Обработка Ni-содержащего сырья с помощью Ni EW*

[0068] Для процесса электролитического выделения никеля (Ni EW), в котором производится металлический никель, часть Ni-содержащего сырья, предназначенного для Ni EW, может быть обработана с использованием кристаллизации (наряду с другими

стадиями очистки/удаления примесей) для производства сульфата никеля аккумуляторного качества. (см.Фиг.1).

[0069] Конкретный вариант производства сульфата никеля для аккумуляторных батарей из сырья Ni EW показан на Фиг.3. В процессе Ni EW никельсодержащий исходный продукт обрабатывают посредством следующих стадий: выщелачивание никеля; отделение осадка; удаление примесей; экстракция кобальта растворителем; и электролитическое выделение никеля. Затем никельсодержащий анолит, полученный из электролитического выделение никеля, может быть возвращен выше по потоку, например, на стадию выщелачивания никеля. Как показано на Фиг.3, никельсодержащий исходный продукт для Ni EW может быть частично отведен в кристаллизатор неочищенного никеля. В этом примере 10-20% масс./масс. всего сырья Ni EW отводилось в первый кристаллизатор (неочищенного) никеля, а содержание никеля в исходном продукте составляло 80-90 г/л. Концентрация борной кислоты в первом кристаллизаторе (неочищенного) никеля составляла 6-40 г/л сырья. Условия для первого кристаллизатора (неочищенного) никеля и второго кристаллизатора (очищенного) никеля были 10-15°C при pH = от 1 до 2. Извлечение никеля в процессе составляло 60-85 %, а на 1 м³ сырья удалялось 0,4-0,5 м³ воды.

[0070] Было обнаружено, что увеличение концентрации борной кислоты способствует увеличению выхода никеля. Концентрацию борной кислоты можно увеличить в процессе кристаллизации, не влияя на концентрацию борной кислоты в Ni EW. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, полагают, что увеличение содержания борной кислоты увеличивает выход никеля благодаря подавлению кристаллизации натрия в первом кристаллизаторе (неочищенного) никеля.

[0071] Маточный раствор из первой (неочищенной) и/или второй (очищенной) стадии кристаллизации, который также может называться потоком вымывания из первого (неочищенного) и/или второго (очищенного) кристаллизатора, может быть возвращен в установку электролитического выделения никеля. Например, как показано на Фиг.3, поток вымывания возвращают в никельсодержащий исходный продукт для Ni EW, в исходный продукт для удаления примесей и/или в стадию экстракции кобальта растворителем.

[0072] На Фиг.5 показан вариант выполнения процесса кристаллизации, интегрированный с установкой электролитического выделения никеля, такой как изображена на Фиг.3. В этом варианте выполнения кристаллизация включает следующие этапы: предварительное испарение; сырая кристаллизация; центрифугирование; повторное растворение; обмен ионов кальция; очистка угольными колонками; фильтрация доочистки; вторая (очищенная) кристаллизация; и второе центрифугирование. Одним из преимуществ

такого процесса является то, что некоторая часть воды из Ni-содержащего сырья удаляется во время кристаллизации и не возвращается в процесс. В частности, при кристаллизации вода испаряется.

[0073] Пример 2

[0074] *Обработка Ni-содержащего анолита из Ni EW*

[0075] Для процесса электролитического выделения никеля (Ni EW), в котором производится металлический никель, часть Ni-содержащего анолита из Ni EW может быть обработана с использованием кристаллизации (наряду с другими стадиями очистки/удаления примесей) для производства сульфата никеля аккумуляторного качества (см. Фиг.2).

[0076] Конкретный вариант производства сульфата никеля аккумуляторного качества из анолита Ni EW показан на Фиг.4. В этом процессе никельсодержащий исходный продукт обрабатывают посредством следующих стадий: выщелачивание никеля; отделение осадка; удаление примесей; экстракция кобальта растворителем; и электролитическое выделение никеля. Затем никельсодержащий анолит из Ni EW может быть возвращен выше по потоку, например, на стадию выщелачивания никеля. Как показано на Фиг.4, никельсодержащий анолит со стадии Ni EW можно частично направить в кристаллизатор неочищенного никеля. В этом примере 30-40% масс./масс. всего анолита отводилось в первый кристаллизатор (неочищенного) никеля, а содержание никеля в потоке анолита составляло 40-50 г./л. Условия для первого кристаллизатора (неочищенного) никеля были 20-30°C, а для второго кристаллизатора (очищенного) никеля 10-15°C. Кислотность продукта вымывания из первого кристаллизатора (неочищенного) никеля составляла 300-500 г. серной кислоты/л. Извлечение никеля в процессе составило 60-85%, на 1 м³ анолита было удалено 0,4-0,5 м³ воды.

[0077] Было обнаружено, что кислотность анолита подавляет кристаллизацию натрия в первом (неочищенном) кристаллизаторе. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, отмечается, что растворимость сульфата натрия увеличивается с концентрацией серной кислоты (до определенной точки, приблизительно 1,7 мН₂SO₄), тогда как растворимость сульфата никеля уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты. Например, растворимость сульфата натрия в (насыщенном) водном растворе при 25°C составляет около 1,5 моль/кг, которая увеличивается примерно до 2 моль/кг с 0,75 моль/кг H₂SO₄ и около 2,5 моль/кг с 1,7 моль/кг H₂SO₄. Свыше 1,7 моль/кг H₂SO₄ растворимость сульфата натрия меньше (например, менее 1 моль/кг при 6-10 моль/кг H₂SO₄, минимум <0,1 моль/кг при 8 моль/кг H₂SO₄). Растворимость сульфата никеля в

водном растворе при 25°C составляет около 2,5 моль/кг, которая снижается примерно до 2,2 моль/кг в 1 моль/кг H₂SO₄, 1,8 моль/кг в 2 моль/кг H₂SO₄, 1,5 моль/кг в 3 моль /кг H₂SO₄ и примерно на 1 моль/кг выше 4 моль/кг H₂SO₄.

[0078] Маточный раствор с первой (неочищенной) и/или второй (очищенной) стадии кристаллизации, который также может называться потоком вымывания из первого (неочищенного) и/или второго (очищенного) кристаллизатора, может быть возвращен в установку Ni EW. Например, как показано на Фиг.4, поток вымывания возвращают в поток никельсодержащего анолита из стадии электролитического выделения никеля, из стадии удаления примесей из сырья и/или из стадии экстракции кобальта растворителем.

[0079] На Фиг.6 показан вариант выполнения процесса кристаллизации, объединенного с установкой электролитического выделения никеля, такой как показанная на Фиг.4, для кристаллизации сульфата никеля из анолита Ni EW. В этом варианте выполнения кристаллизация включает следующие этапы: предварительное выпаривание; сырую кристаллизацию; центрифугирование; повторное растворение; обмен ионами кальция; очистку угольными колонками; фильтрацию доочистки; вторую (очищенную) кристаллизацию; и второе центрифугирование. Одним из преимуществ такого процесса является то, что некоторая часть воды из анолита удаляется во время кристаллизации и не возвращается в процесс. В частности, при кристаллизации вода испаряется.

[0080] Описанные в настоящем документе варианты выполнения предназначены только для примеров. Специалисты в данной области техники могут внести изменения, модификации и вариации в конкретные варианты выполнения. Объем формулы изобретения не должен ограничиваться конкретными вариантами выполнения, изложенными в данном документе, но должен толковаться в соответствии со спецификацией в целом.

[0081] Все публикации, патенты и патентные заявки, упомянутые в настоящей спецификации, указывают на уровень квалификации специалистов в области, к которой относится данное изобретение, и включены в настоящий документ посредством ссылки в той же степени, как если бы каждая отдельная публикация патента или патент заявка была конкретно и отдельно указана для включения посредством ссылки.

[0082] При таком описании изобретения 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 следующей формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ кристаллизации сульфата металла, включающий:
 - прием по меньшей мере части потока из установки по обработке металлов, при этом поток содержит ионы металлов;
 - обеспечение источника сульфата для образования сульфата металла из ионов металла;
 - кристаллизацию сульфата металла с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе;
 - отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; и
 - возврат маточного раствора вверх по потоку в процесс или возврат маточного раствора в установку по обработке металлов.
2. Способ электролитического выделения металла, включающий кристаллизацию потока, содержащего ионы металлов, с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе.
3. Способ для установки по обработке металлов, включающий:
 - получение по меньшей мере части потока из указанной установки и
 - кристаллизацию сульфата металла из указанного потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе.
4. Способ по п.1, в котором при обеспечении источника сульфата обеспечивают сульфат-анионы, полученные из указанного потока.
5. Способ по п.1, в котором при обеспечении источника сульфата добавляют серную кислоту.
6. Способ по любому из пп.1-5, в котором возвращают маточный раствор в установку.
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором дополнительно очищают указанный поток перед кристаллизацией.
8. Способ по любому из пп.1-7, в котором дополнительно добавляют в указанный поток источник сульфата.
9. Способ по любому из пп.1-8, в котором дополнительно регулируют pH маточного раствора.
10. Способ по п.9, в котором при регулировании pH маточного раствора подщелачивают маточный раствор.
11. Способ по любому из пп.1-10, в котором установка представляет собой одну или

несколько из установки для электролитического выделения металла, установки для восстановления металла водородом, установки для производства металлического промежуточного продукта или установки для производства оксида металла.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором при получении по меньшей мере части потока получают указанную часть из стадии установки.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором при возврате маточного раствора возвращают маточный раствор в ту же или другую стадию установки.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором указанный поток представляет собой исходный продукт для стадии электролитического выделения металла, стадии восстановления металла водородом, стадии производства металлического промежуточного продукта или стадии производства оксида металла установки.

15. Способ по любому из пп.1-13, в котором указанный поток представляет собой анолит со стадии электролитического выделения металла установки.

16. Способ по п.14 или 15, в котором маточный раствор возвращают выше по потоку от стадии электролитического выделения металла, стадии восстановления металла водородом, стадии производства металлического промежуточного продукта или стадии производства оксида металла установки.

17. Способ по п.15, в котором маточный раствор возвращают ниже по потоку от стадии электролитического выделения металла установки.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором указанный поток содержит ионы никеля, кобальта или марганца.

19. Способ по любому из пп.1-18, в котором указанный поток содержит ионы никеля.

20. Способ по любому из пп.1-19, в котором кристаллизованный сульфат металла представляет собой гидратированную соль.

21. Способ по любому из пп.1-20, в котором кристаллизованный сульфат металла представляет собой сульфат никеля аккумуляторного качества.

22. Способ по любому из пп.1-21, в котором указанный поток представляет собой исходный продукт для электролитического выделения металла.

23. Способ по п.22, в котором в указанном потоке присутствует борная кислота или ее добавляют в поток для подавления кристаллизации солей натрия.

24. Способ по п.23, в котором борную кислоту добавляют только в ту часть потока, которая поступает на кристаллизацию.

25. Способ по любому из пп.1-24, в котором кристаллизация сульфата металла включает первую стадию кристаллизации и вторую стадию кристаллизации, а

кристаллизованный сульфат металла из первой стадии кристаллизации повторно растворяют и перекристаллизовывают на второй стадии кристаллизации.

26. Способ по п.25, в котором маточный раствор из второй стадии кристаллизации возвращают либо в первую стадию кристаллизации, либо в другую стадию установки или процесса.

27. Способ по любому из пп.1-26, в котором маточный раствор представляет собой поток вымывания, используемый для предварительной загрузки органического экстрагента на стадии экстракции растворителем установки, с извлекаемым сульфатом металла для восстановления натрия, аммония или концентрации других примесных катионов в потоке, в котором возвращается маточный раствор.

28. Способ по любому из пп.1-27, в котором при кристаллизации сульфата металла дополнительно обрабатывают поток серной кислотой.

29. Способ по любому из пп.1-28, в котором маточный раствор является кислым.

30. Способ по п.29, в котором при возврате маточного раствора в установку используют маточный раствор выше по потоку в установке в качестве выщелачивающего агента.

31. Способ производства кристаллизованного сульфата металла, включающий:
получение по меньшей мере части потока, содержащего ионы металлов;
кристаллизацию сульфата металла из указанного потока с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе; и
возврат маточного раствора в виде потока вымывания на этап в способе.

32. Способ по п.31, в котором дополнительно очищают поток перед кристаллизацией.

33. Способ по п.31 или 32, в котором дополнительно добавляют в поток источник сульфата.

34. Способ по любому из пп.31-33, в котором дополнительно регулируют pH маточного раствора.

35. Способ по п.34, в котором при регулировании pH маточного раствора подщелачивают маточный раствор.

36. Способ по любому из пп.31-35, в котором при возврате маточного раствора возвращают маточный раствор на одну или несколько стадий в одном или нескольких процессах из процесса электролитического выделения металла, процесса восстановления металла водородом, процесса производства металлического промежуточного продукта или процесса производства оксида металла.

37. Способ по любому из пп.31-36, в котором при получении по меньшей мере части потока получают указанную часть с этапа процесса электролитического выделения металла, процесса восстановления металла водородом, процесса производства металлического промежуточного продукта или процесса производства оксида металла.

38. Способ по п.37, в котором при возврате маточного раствора возвращают маточный раствор на тот же или другой этап процесса.

39. Способ по любому из пп.31-38, в котором поток представляет собой анолит из процесса электролитического выделения металла.

40. Способ по любому из пп.31-39, в котором поток, содержащий ионы металла, содержит ионы никеля, кобальта или марганца.

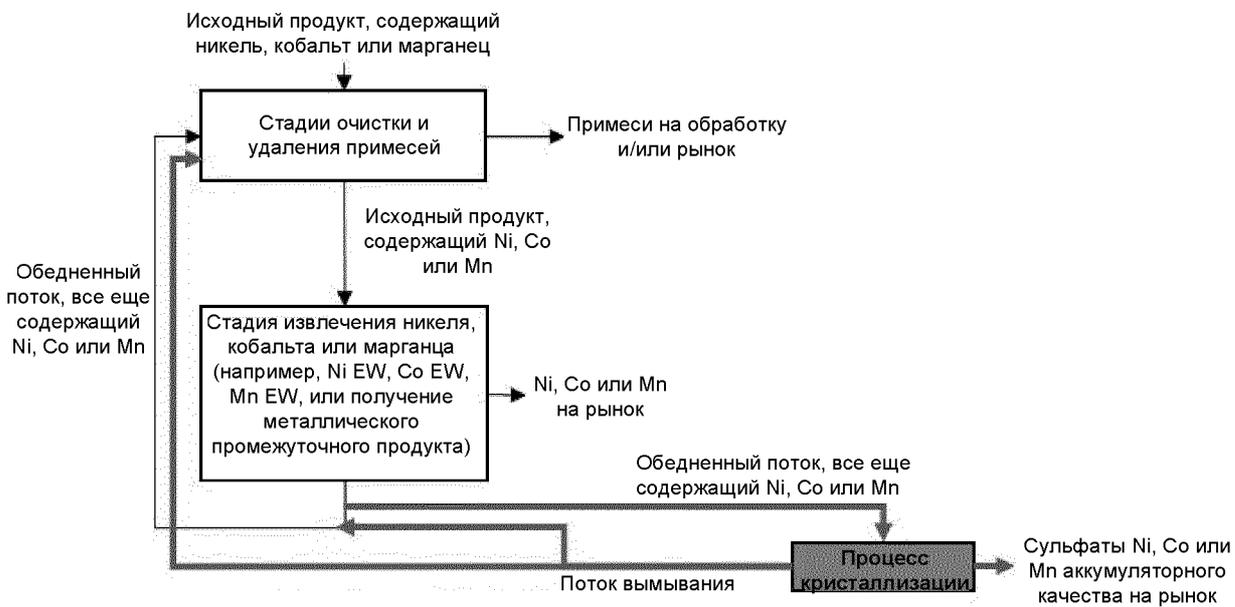
41. Способ по п.40, в котором поток, содержащий ионы металла, содержит никель.

42. Способ по любому из пп.31-41, в котором при возврате маточного раствора используют маточный раствор в качестве выщелачивающего агента.

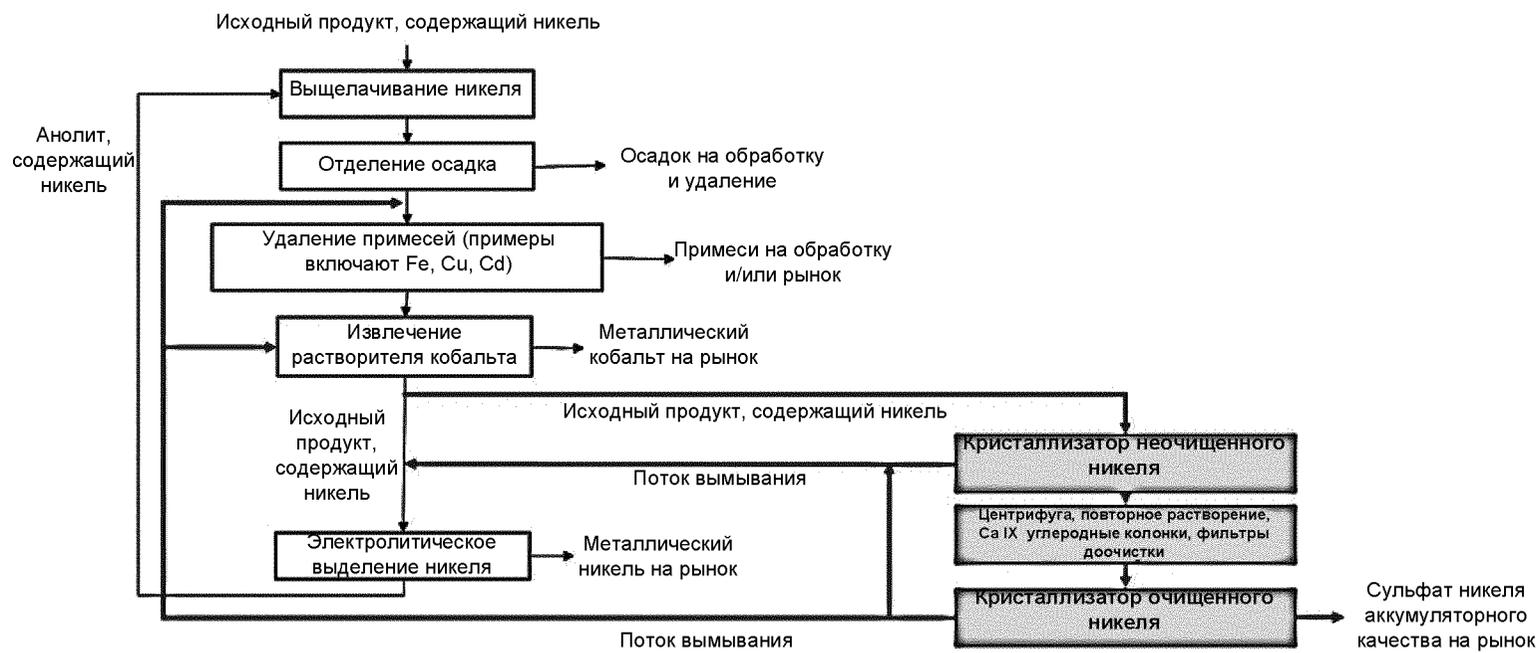
Фиг. 1



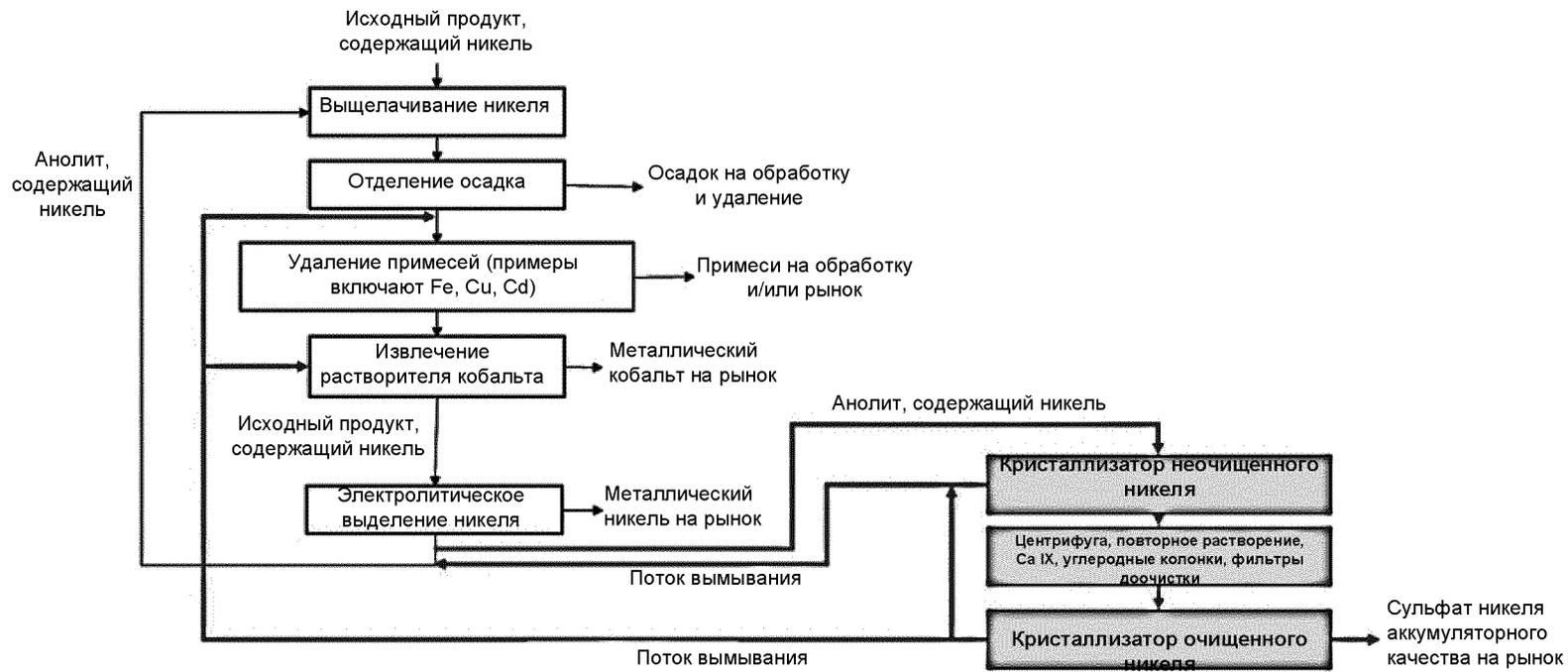
Фиг. 2



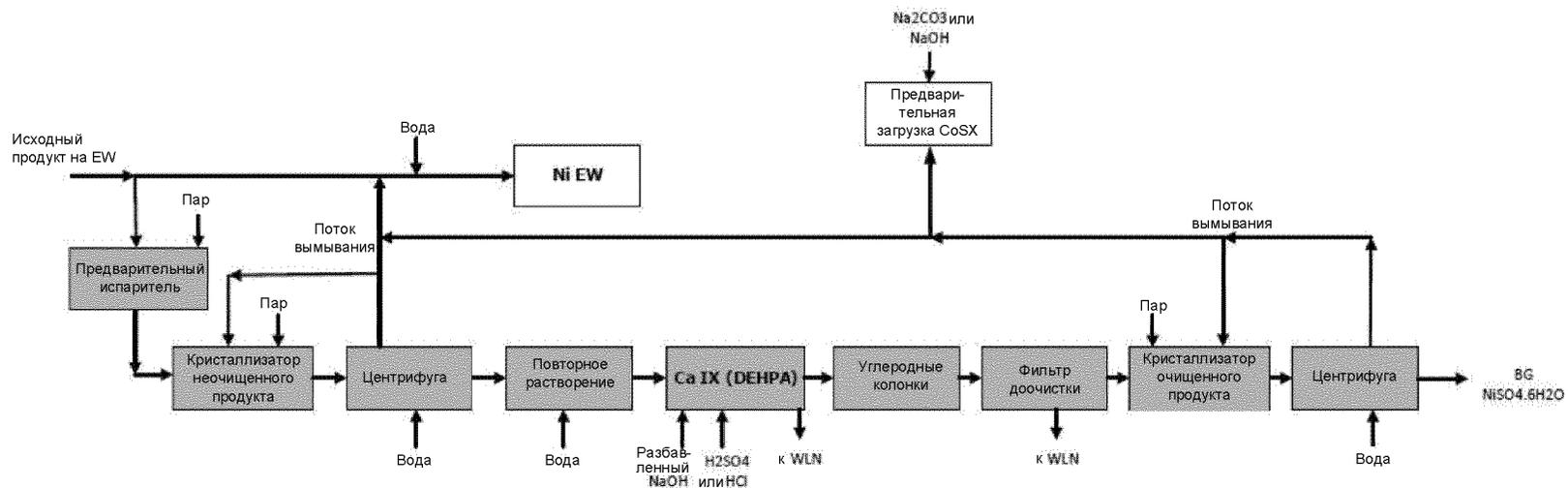
Фиг. 3



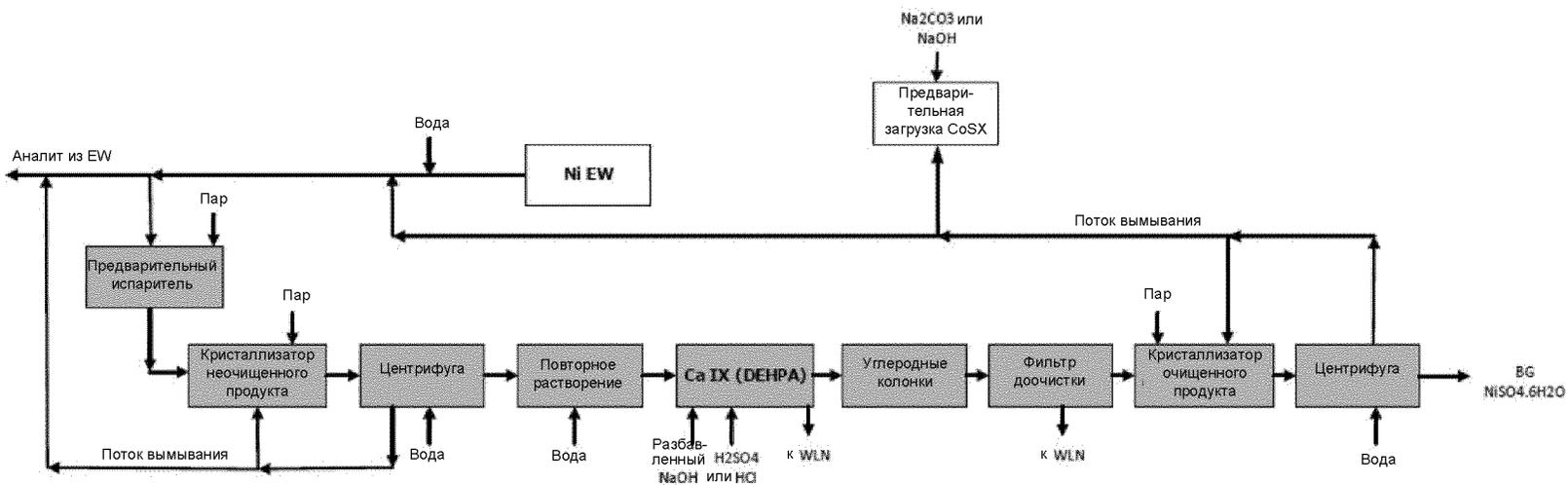
Фиг. 4

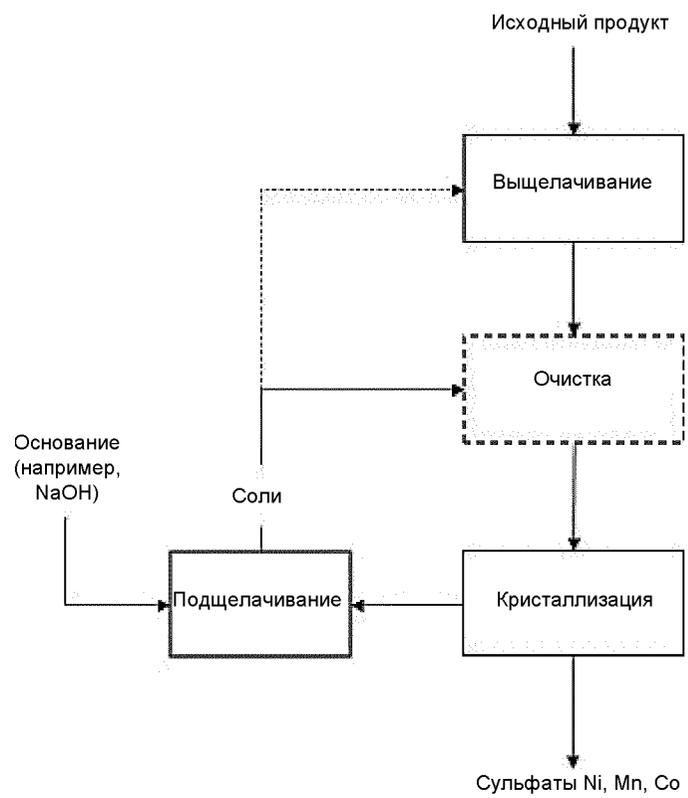


Фиг. 5



Фиг. 6





Фиг. 7