

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202392099 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.12.01(22) Дата подачи заявки  
2022.02.18(51) Int. Cl. C01D 5/00 (2006.01)  
B01J 49/30 (2017.01)  
C01B 17/96 (2006.01)  
C01D 1/04 (2006.01)  
C01D 3/04 (2006.01)  
C25B 1/34 (2006.01)  
C25B 15/08 (2006.01)

## (54) ОБРАБОТКА ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА - СУЛЬФАТА НАТРИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИТИЯ И АККУМУЛЯТОРОВ

(31) 63/150,797

(32) 2021.02.18

(33) US

(86) PCT/CA2022/050237

(87) WO 2022/174350 2022.08.25

(71) Заявитель:  
ХЭТЧ ЛТД. (СА)

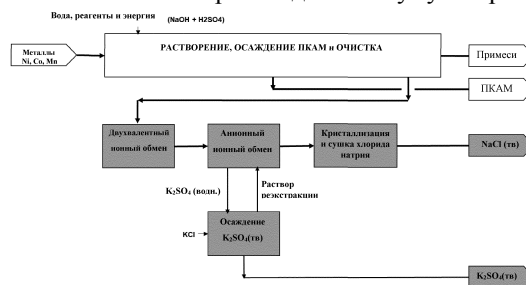
(72) Изобретатель:

Фрэйзер Роберт Джон, Стаматиу  
Евангелос (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) Способ химического производства аккумуляторов, при котором поток сульфата натрия обрабатывают посредством ионного обмена для получения сульфата калия и хлорида натрия. Хлорид натрия можно обработать хлорно-щелочным способом с получением гидроксида натрия для использования в способе химического производства аккумуляторов.



A1

202392099

202392099

A1

## **Обработка побочного продукта - сульфата натрия при химическом производстве лития и аккумуляторов**

Настоящее изобретение относится к химическому производству аккумуляторов и, в частности, к обработке побочных продуктов - сульфата натрия.

### **Уровень техники**

Изменение климата стимулирует электрификацию транспорта и, как следствие, потребность в аккумуляторах, таких как литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Хотя ЛИА уже широко распространены в обществе, их общее годовое потребление невелико по сравнению с тем, которое потребовалось бы для внедрения электромобилей на массовом рынке. С ростом спроса на ЛИА растет спрос на химические вещества, из которых их производят, особенно на сульфаты металлов аккумуляторного качества.

Производство сульфатов металлов аккумуляторного качества приводит к образованию солей в качестве побочных продуктов, утилизация которых может быть затруднена. Часто в современных процессах химического производства аккумуляторов SX и другие стадии удаления примесей следует выполнять при определенном уровне pH для эффективной работы. Одним из обычно используемых оснований является гидроксид натрия, поскольку он растворим в воде и доступен с высокой степенью чистоты, что позволяет эффективно регулировать pH, сводя к минимуму проблемы с образованием отложений и при этом сводя к минимуму введение дополнительных примесей в процесс. Однако высокое потребление гидроксида натрия приводит к производству большого количества сульфата натрия, что представляет собой серьезную угрозу для окружающей среды. Сульфат натрия является массовым товарным химическим продуктом, но из-за его низкой стоимости (например, 90-150 долларов США за тонну) транспортные расходы часто сводят на нет выгоду от его продажи при отсутствии местного спроса. Кроме того, рынок сульфата натрия ограничен и может быть превышен прогнозируемым производством в результате новых химических реагентов для аккумуляторов и установок по производству предшественников аккумуляторов.

### **Краткое описание чертежей**

Ниже описаны воплощения настоящего изобретения только посредством примеров со ссылкой на прилагаемые чертежи.

Фиг. 1 представляет собой схему способа получения сульфата калия из сульфата натрия, побочного продукта переработки никеля, кобальта и/или марганца, согласно одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой схему способа получения сульфата калия и получения гидроксида натрия из сульфата натрия, побочного продукта переработки никеля, кобальта и/или марганца, согласно одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг. 3 представляет собой схему способа получения сульфата калия из сульфата натрия, побочного продукта химического производства аккумуляторов, согласно одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг. 4 представляет собой схему способа получения сульфата калия из сульфата натрия, побочного продукта производства сульфата никеля, согласно одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг. 5 представляет собой схему способа получения сульфата калия из сульфата натрия, побочного продукта производства предшественника катодного активного материала (ПКАМ), согласно одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг. 6 представляет собой схему способа получения сульфата калия из сульфата натрия, побочного продукта производства предшественника катодного активного материала (ПКАМ), согласно одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг. 7 представляет собой схему способа получения сульфатов металлов согласно одному воплощению настоящего изобретения.

### Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предложены способы химического производства лития или аккумуляторов с использованием потока сульфата натрия для получения сульфата калия, и в способе можно дополнительно получать гидроксид натрия. Химическое производство аккумуляторов может включать литийсодержащие, никельсодержащие, кобальтсодержащие, марганцевосодержащие соединения, используемые для получения катодов и/или получения других компонентов литий-ионных аккумуляторов. Поток сульфата натрия может представлять собой побочный продукт способа химического производства аккумуляторов, и гидроксид натрия можно использовать выше по потоку в способе химического производства аккумуляторов. Поток сульфата натрия представлять собой побочный продукт реакции между раствором основания на основе натрия и сульфатом (либо в виде кислоты, либо в других формах в растворе). Этот способ может способствовать повышению качества менее полезного побочного продукта до более ценного/желательного продукта (продуктов), повысить эффективность процесса и/или

сократить отходы. Способ может способствовать превращению сульфата натрия в более полезный продукт, такой как удобрение ( $K_2SO_4$ ) и соль ( $NaCl$ ). Способ может обеспечить превращение сульфата натрия в реагент, который можно использовать на существующей установке, например, в гидроксид натрия ( $NaOH$ ). Способ может обеспечить превращение сульфата натрия в другой побочный продукт, например, в хлорид натрия. Способ может обеспечить превращение сульфата натрия в другой побочный продукт, который имеет более высокую ценность, или который легче или более экологически безопасно утилизировать.

Способ может включать: прием по меньшей мере части потока сульфата натрия и обработку потока сульфата натрия с помощью процесса ионного обмена с получением сульфата калия и хлорида натрия, например, раствора сульфата калия и соляного раствора хлорида натрия. Способ может включать: обработку раствора сульфата калия хлоридом калия для осаждения по меньшей мере части сульфата калия. Способ может включать обработку соляного раствора хлорида натрия для удаления остаточного сульфата. Способ может включать проведение хлорно щелочного процесса с соляным раствором хлорида натрия с получением гидроксида натрия. Способ может включать возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования в процессе химического производства аккумуляторов или химического производства лития.

Поток сульфата натрия может представлять собой любой подходящий поток или сырье, содержащее сульфат натрия, или любой источник сульфатного аниона, подходящий для образования раствора растворимого сульфата. Сульфат натрия может представлять собой побочный продукт химического производства аккумуляторов. Поток сульфата натрия может поступать из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором потребляется гидроксид натрия. Производство лития из некоторых видов сырья, такого как руда, также может привести к образованию отработанного потока сульфата натрия, и указанный отработанный поток может быть пригоден для использования в качестве потока сульфата натрия согласно воплощениям настоящего изобретения. Процесс производства сульфата металла может представлять собой процесс производства сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца. Поток сульфата натрия может представлять собой твердое вещество, содержащее сульфат натрия. Поток сульфата натрия может представлять собой раствор, например водный раствор, содержащий сульфат натрия. Поток сульфата натрия может быть предварительно обработан перед использованием в способах, раскрытых в настоящем документе,

например, для образования водного раствора растворимого сульфата для использования в способе ионного обмена.

Процесс ионного обмена согласно одному или более воплощениям настоящего изобретения может включать: предоставление водного раствора растворимого сульфата; приведение ионообменной смолы в контакт с водным раствором растворимого сульфата для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом и приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с водным раствором хлорида калия с образованием смешанного выходящего соляного раствора сульфата калия/хлорида калия. Выходящий соляной раствор можно обрабатывать любым подходящим способом для извлечения сульфата калия, например, проводить обработку хлоридом калия для высаливания сульфата калия. Сульфат калия, высоланный из выходящего соляного раствора, можно отделять с получением твердого сульфата калия и соляного раствора хлорида калия. Полученный соляной раствор хлорида калия можно рециркулировать для использования выше по потоку в процессе ионного обмена. В процессе ионного обмена можно использовать любую подходящую неподвижную фазу, например, слабоосновные анионообменные смолы или сильноосновные анионообменные смолы. Процесс ионного обмена может дополнительно включать цикл регенерации. Ионообменную смолу можно регенерировать раствором сульфата натрия, таким как поток сульфата натрия или водный раствор, полученный из потока сульфата натрия. Цикл регенерации может обеспечивать выходящий соляной раствор регенерации, содержащий хлорид натрия. Соляной раствор хлорида натрия может содержать сульфат и/или другие примеси. Соляной раствор хлорида натрия можно обрабатывать для удаления сульфата, например, путем добавления хлорида натрия для высаливания сульфата натрия.

В одном или более воплощениях в способе получают хлорид натрия, например, соляной раствор хлорида натрия. Соляной раствор хлорида натрия может содержать следы других солей, например, остаточные  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  и/или другие следовые примеси. Соляной раствор хлорида натрия можно обрабатывать для удаления остаточных примесей, таких как остаточный сульфат. Соляной раствор хлорида натрия можно обрабатывать в хлорно-щелочном процессе для получения гидроксида натрия. Хлорно-щелочной процесс также может обеспечивать хлор в форме  $Cl_2$  или  $HCl$ . Гидроксид натрия можно использовать выше по потоку в способе или в любом другом процессе, требующем гидроксида натрия. Гидроксид натрия можно использовать в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе удаления железа, процессе преобразования сульфата лития в гидроксид лития или процессе химического производства предшественника катодного материала.

На фиг. 1 показан способ получения сульфата калия из сульфата натрия, побочного продукта производства предшественника катодного активного материала (ПКАМ) из металлического никеля, кобальта и/или марганца. Способ, показанный на фиг. 1, включает двухвалентный ионный обмен потока сульфата натрия с последующим анионообменным процессом для получения: соляного раствора хлорида натрия, который можно кристаллизовать и высушивать с получением соли - хлорида натрия, и раствора сульфата калия, к которому добавляют хлорид калия для осаждения сульфата калия, который можно извлекать. Реэкстракционный раствор осадка сульфата калия можно повторно использовать при анионном обмене.

На фиг. 2 показан способ получения сульфата калия, аналогичный способу, показанному на фиг. 1, за исключением того, что соляной раствор хлорида натрия, полученный в процессе анионного обмена, дополнительно обрабатывают. Соляной раствор хлорида натрия, показанный на фиг. 2, выпаривают и очищают перед обработкой в хлорно-щелочном процессе с получением хлора (в виде  $Cl_2$ ) и гидроксида натрия для использования в способе.

На фиг. 3 показан способ химического производства аккумуляторов (вверху) и дополнительный способ (внизу) превращения побочного продукта сульфата натрия в сульфат калия посредством способа ионного обмена. Способ ионного обмена, показанный на фиг. 3, может соответствовать воплощению настоящего изобретения, такому как способ, описанный на фиг. 1 или 2.

На фиг. 4 показан способ получения сульфата калия из никелевого сырья. Никелевое сырье согласно фиг. 4 обрабатывают с получением сульфата никеля и сульфата натрия, и сульфат натрия дополнительно обрабатывают посредством ионного обмена с получением сульфата калия и хлорида натрия.

На фиг. 5 показан способ получения сульфата калия и хлорида натрия из сульфата натрия, побочного продукта процесса производства предшественника катодного активного материала (ПКАМ).

На фиг. 6 показан способ получения сульфата калия из сульфата аккумуляторного качества. Сульфат аккумуляторного качества согласно фиг. 6 обрабатывают с получением предшественника катодного активного материала (ПКАМ) и сульфата натрия, и сульфат натрия дополнительно обрабатывают посредством ионного обмена с получением сульфата калия и хлорида натрия.

Хлорид натрия, полученный способами, описанными на фиг. 1 или 3-6, можно дополнительно обрабатывать, например, в хлорно-щелочном процессе, с получением гидроксида натрия и хлора.

На фиг. 7 показан способ получения сульфатов металлов, в ходе которого также образуется поток сульфата натрия. Сульфат натрия, полученный как показано на фиг. 7, можно дополнительно обрабатывать согласно настоящему изобретению с получением сульфата калия и хлорида натрия. Полученный таким образом хлорид натрия можно дополнительно обрабатывать, например, с помощью хлорно-щелочного процесса, с получением гидроксида натрия и хлора. Полученный таким образом гидроксид натрия можно использовать в другом месте способа, например, на стадии подщелачивания.

#### Способы образования сульфата металла

Химические вещества - предшественники аккумуляторов можно получать путем добавления гидроксида натрия к смеси сульфатов никеля, кобальта и/или марганца. Указанное добавление может происходить в присутствии других добавок или реагентов, например, аммиака. Добавление гидроксида натрия к химическим веществам - предшественникам аккумуляторов, таким как сульфаты никеля, кобальта и/или марганца, приводит к осаждению гидроксидов металлов. После извлечения гидроксидов металлов фильтрат может включать сульфат натрия. Сульфат натрия, побочный продукт химического производства аккумуляторов, можно кристаллизовать или дополнительно очищать. Сульфат натрия, побочный продукт химического производства аккумуляторов, можно использовать с дополнительной очисткой или без нее в качестве потока сульфата натрия в способе согласно одному или более описанным в этом документе воплощениям.

В одном аспекте предложен способ образования сульфата металла, включающий: кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, причем маточный раствор содержит некристаллизованный сульфат металла; отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора; подщелачивание части маточного раствора гидроксидом натрия для превращения некристаллизованного сульфата металла в соль основного металла с образованием тем самым потока сульфата натрия; использование основной соли металла выше по потоку от кристаллизации сульфата металла и проведение процесса ионного обмена с потоком сульфата натрия с получением сульфата калия и хлорида натрия. Способ может дополнительно включать проведение хлорно-щелочного процесса с хлоридом натрия с получением гидроксида натрия. Способ может дополнительно включать возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования в процессе химического производства аккумуляторов. Например, гидроксид натрия можно использовать для подщелачивания части маточного раствора, полученного из кристаллизации сульфата металла. Кристаллизация может дополнительно

включать выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла. Кристаллизация может дополнительно включать регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе для селективного ингибирования кристаллизации примеси при кристаллизации сульфата металла. Регулирование количества свободной воды может включать регулирование скорости испарения воды из кристаллизатора или регулирование добавления воды в кристаллизатор. Подщелачивание части маточного раствора для преобразования некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла может дополнительно включать: выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для получения количества основной соли металла, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, которую необходимо нейтрализовать выше по потоку от кристаллизации сульфата металла. Кристаллизованный сульфат металла может представлять собой кристаллизованный сульфат металла аккумуляторного качества.

В одном или более воплощениях способа образования сульфата металла, описанного в настоящем документе, способ дополнительно включает выщелачивание сырья и образование водного раствора, содержащего сульфат металла. В одном или более воплощениях сырье содержит любой один материал из смешанных гидроксидных осадков, смешанных сульфидных осадков, концентрата сульфида никеля, концентрата сульфида кобальта, никелевого латерита, никелевого штейна, ферроникеля, материала, полученного из переработанных литий-ионных аккумуляторов или лома производства литий-ионных батарей, или отработанного катодного материала, или их сочетание. В одном или более воплощениях описанного в этом документе способа способ дополнительно включает выделение основной соли металла из маточного раствора. В одном или более воплощениях выделение основной соли металла включает использование одноступенчатого или двухступенчатого контура осаждения и селективное осаждение основной соли металла. В одном или более воплощениях описанного в этом документе способа сульфат металла представляет собой любой один сульфат из сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца, или их сочетание. В одном или более воплощениях описанного в этом документе способа основная соль металла содержит гидроксид металла. В одном или более воплощениях гидроксид металла включает любой один гидроксид из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца, или их сочетание.

В одном или более воплощениях способа образования сульфата металла, описанного в настоящем документе, кристаллизация сульфата металла включает



селективную кристаллизацию любого одного или двух сульфатов из сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В одном или более воплощениях описанного в этом документе способа кристаллизация сульфата металла включает селективную кристаллизацию любого сочетания сульфата никеля, сульфата марганца и сульфата кобальта из водного раствора. В одном или более воплощениях описанного в этом документе способа кристаллизованный сульфат металла представляет собой кристаллизованный сульфат металла аккумуляторного качества или кристаллизованный сульфат металла электролитического качества.

В одном или более воплощениях способ образования сульфата металла, как описано в настоящем документе, дополнительно включает очистку водного раствора, содержащего сульфат металла (например, продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе), где ПРВ подвергают любой одной стадии очистки или их сочетанию (также называемым в этом документе стадиями удаления примесей или компонентов) для удаления конкретных примесей или компонентов, таких как: Cu (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, цементации, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, посредством осаждения, ионного обмена и т.д.), Zn (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), Co (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена, осаждения и т.д.), Ca (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), Mg (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), F (например, посредством добавления кальция/извести) или графит (например, посредством фильтрации). Очищенный ПРВ можно вводить в кристаллизатор в условиях, достаточных для селективной кристаллизации любого одного сульфата из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ), сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ) и сульфата лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) или их сочетания из очищенного ПРВ с получением кристаллизованных сульфатов металлов в маточном растворе (например, с помощью кристаллизатора с принудительной циркуляцией под вакуумом и т.д., относительно лития, магния, натрия или калия в зависимости от сырья). Эти кристаллизованные сульфаты металлов затем выделяют из маточного раствора (например, выгружают из кристаллизатора). Если одного цикла кристаллизации (например, с использованием одного кристаллизатора) недостаточно для получения кристаллизованных сульфатов металлов (что может произойти, например, с сырьем, содержащим более высокие концентрации примесей), кристаллы, выгружаемые из кристаллизатора, можно растворять в чистой воде с образованием водных растворов сульфатов перед введением во второй цикл кристаллизации (например, с использованием второго кристаллизатора) для перекристаллизации.

После кристаллизации маточный раствор содержит нежелательные соли/металлы (например,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т.д.), а также сульфаты металлов, которые не кристаллизовались из раствора (также называемые в этом документе некристаллизованным сульфатом металла). Чтобы селективно извлечь эти некристаллизованные сульфаты металлов отдельно от оставшихся нежелательных материалов в растворе, маточный раствор отводят из кристаллизатора (кристаллизаторов) и подщелачивают для преобразования некристаллизованных сульфатов металлов в основные соли металлов, такие как гидроксиды металлов (например,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и т.д.). Эти гидроксиды металлов используют выше по потоку для нейтрализации кислот, введенных во время выщелачивания, при котором образуют ПРВ, и/или на стадиях очистки, превращая таким образом гидроксиды металлов обратно в сульфаты металлов, которые затем можно выделить посредством кристаллизации. Перед использованием выше по потоку гидроксиды металлов можно выделять из маточного раствора, промывать и повторно суспендировать в воде для переноса, что может ограничить воздействие воздуха и, таким образом, ограничить окисление гидроксидов.

Помимо использования гидроксидов металлов в качестве нейтрализующих агентов, в способе также можно использовать внешние источники нейтрализующих агентов (например, добавленные оксиды, гидроксиды) для подщелачивания маточного раствора, выходящего из кристаллизатора, и, возможно, для нейтрализации кислот, введенных во время стадий выщелачивания и/или очистки. Эти внешние нейтрализующие агенты выбирают либо по их способности регенерироваться из отходов (например, посредством электролиза и т.д.), чтобы свести к минимуму или избежать образования потоков отходов (например,  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  в качестве агентов,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве отходов;  $\text{NaOH}$  в качестве агента,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве отхода), или по их способности образовывать более ценные побочные продукты (например,  $\text{KOH}$  в качестве агента,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в качестве побочного продукта). В одном или более воплощениях в качестве нейтрализующего агента используют  $\text{NaOH}$ , и на стадии подщелачивания образуется поток сульфата натрия.

В общем, способ образования сульфата металла в значительной степени не зависит от исходного сырья и может допускать использование исходного сырья (например, концентратов, смешанных осадков гидроксидов/сульфидов, другого сырья на основе  $\text{Ni}$ ) и переработанного сырья (например, материалов отработанных аккумуляторов). Способ может также включать выщелачивание сырья в определенных условиях (например, выщелачивание под давлением, окисление под давлением) с образованием водного раствора, содержащего сульфат металла (например, продуктивный раствор выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе). В способе можно получать любой один

кристаллизованный сульфат из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ), сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ) и сульфата лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) или их сочетания. В способе можно получать любой один или два кристаллизованных сульфата из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ). В способе можно получать все три кристаллизованных сульфата из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ). Некоторые из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в ходе процесса, могут быть аккумуляторного качества. Некоторые из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в ходе процесса, могут быть электролитического качества. Из кристаллизованных сульфатов металлов, выделенных в ходе процесса, некоторые могут представлять собой гидраты сульфатов металлов (например, кристаллизованные сульфаты металлов и молекулы воды, объединенные в различном соотношении как неотъемлемая часть кристалла, например, в соотношении одна молекула воды на сульфат металла, или шесть молекул воды на сульфат металла, или семь молекул воды на сульфат металла).

В одном или более воплощениях описанного в этом документе способа способ включает выщелачивание сырья и формирование водного раствора, содержащего сульфат металла. Например, способ может начинаться с подачи одного или более видов сырья. Подходящее сырье включает любое сырье, которое содержит любой элемент из никеля (Ni), кобальта (Co), марганца (Mn) или лития (Li), или их сочетание. В некоторых воплощениях сырье может включать любой один вид сырья из исходного сырья и переработанного сырья или их сочетание. Примеры исходного сырья включают, помимо прочего, смешанные гидроксидные осадки (СГО), смешанные сульфидные осадки (ССО), концентрат сульфида никеля, концентрат сульфида кобальта, никелевый латерит, никелевый штейн или ферроникель. Примеры сырья из переработанных материалов включают, помимо прочего, отработанный катодный материал и материал, полученный из переработанных литий-ионных аккумуляторов, или лом производства литий-ионных аккумуляторов (вместе называемые в данном документе черной массой).

Сырье можно выщелачивать в условиях для образования водного раствора, содержащего сульфат металла (ПРВ); например, продуктивного раствора выщелачивания на сульфатной основе. Обычно условия выщелачивания включают взаимодействие сырья с потоком кислого выщелачивающего агента, который может включать: поток кислоты; поток кислоты и пероксид водорода; поток кислоты и диоксид серы или поток кислоты и другой восстановитель, такой как сахароза. Условия выщелачивания могут также включать солубилизацию сырья путем его окисления в сосуде под давлением с использованием кислорода или воздуха. При формировании ПРВ на сульфатной основе

поток кислоты может служить источником сульфата и содержать, например, серную кислоту, или поток кислоты и/или сырье могут служить источником сульфата.

Существует ряд условий выщелачивания, которые могут быть подходящими для образования ПРВ. В зависимости от типа или источника сырья, подлежащего обработке, специалист в данной области техники определит, 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 восстановителей. Для сырья, содержащего ССО или никелевый штейн, выщелачивание может происходить путем выщелачивания под давлением и/или окисления под давлением при температуре от 150 до 220°C.

Условия выщелачивания можно выбирать так, чтобы свести к минимуму использование кислотных или основных реагентов. Например, условия выщелачивания могут включать противоточное выщелачивание, которое включает контактирование и протекание потока сырья и кислого выщелачивающего агента в противоположных направлениях. Использование такого противотока может повысить эффективность выщелачивания и снизить расход кислотных реагентов на стадии выщелачивания. Посредством сокращения использования кислотных реагентов противоточное выщелачивание также может снизить использование основных реагентов, поскольку меньше кислоты будет проходить вниз по потоку в процессе, которую необходимо будет позже нейтрализовать основанием. В некоторых воплощениях условия выщелачивания могут включать выщелачивание под давлением, при котором посредством окисления сульфидов в сырье могут образовываться сульфаты и, таким образом, оно не требует использования дополнительного кислотного реагента для растворения металлов в сырье.

В одном или более воплощениях способ образования сульфата металла, как описано в настоящем документе, включает очистку водного раствора, содержащего сульфат металла (например, продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ) на сульфатной основе), где ПРВ подвергают любой одной стадии очистки или их сочетанию (также называемым здесь стадиями удаления примесей или компонентов) для удаления конкретных примесей или компонентов.

После выщелачивания ПРВ можно подвергать одной или более стадиям очистки для очистки ПРВ путем удаления одной или более примесей или компонентов. Тип и количество удаляемых примесей или компонентов зависит, по меньшей мере частично, от

типа сырья, из которого образуется ПРВ, а также от характеристик конечного продукта, получаемого в результате способа (например, чистоты, качества, когда требуется только один или два сульфата из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ) и т.д.). Примеры примесей или компонентов, подлежащих удалению, включают, но не ограничиваются перечисленным, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), литий (Li), кобальт (Co) и марганец (Mn). Компоненты, которые, возможно, потребуется удалить, могут включать один или два компонента из никеля, кобальта и марганца, например, только один или два из кристаллизованных сульфатов из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ) выделяют из кристаллизатора; например, для использования в качестве конечного продукта, такого как сульфат (сульфаты) металлов аккумуляторного качества. В противном случае из кристаллизатора выделяют все три сульфата: сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфат кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфат марганца ( $\text{MnSO}_4$ ). Когда требуются сульфаты металлов аккумуляторного качества, существуют конкретные технические характеристики продукта (например, пределы) для таких примесей, которые допустимы, например, для сульфата никеля аккумуляторного качества, и любые такие примеси, которые присутствуют в технологическом сырье, воде или реагентах в количестве, превышающем указанные технические характеристики продукта, должны быть уменьшены в концентрации.

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

Например, цементация представляет собой процесс, включающий окислительно-восстановительную реакцию между первым ионом металла и первым твердым металлом,

в результате чего первый ион металла восстанавливается до второго твердого металла первым, а первый твердый металл, в свою очередь, окисляется до второго иона металла. Цементацию можно выбирать для удаления, например, меди, поскольку она может добавлять в процесс ценные металлы (например, путем добавления Ni, если в качестве первого твердого металла используют порошок никеля) без использования других реагентов, и/или поскольку это позволяет удалять примеси (например, путем восстановления) без необходимости добавления в процесс кислотных или основных реагентов.

Стадии очистки для удаления примесей или компонентов из ПРВ можно выбирать так, чтобы свести к минимуму использование кислотных или основных реагентов. Например, медь можно удалять путем цементации порошком никеля, которая требует мало кислоты и не требует основания, и не образует кислоты; напротив, для удаления меди экстракцией растворителем (SX) требуется один моль серной кислоты на моль удаляемой меди, и вся указанная добавленная кислота должна быть нейтрализована основанием ниже по потоку. Другие примеси, такие как Fe и Al, можно удалять путем осаждения посредством повышения pH (например, примерно до 5,5), что требует добавленного основания, но не добавленной кислоты; основание можно вводить в качестве внешнего нейтрализующего агента или в виде основной соли металла, образующейся ниже по потоку в процессе. Напротив, удаление Fe и Al путем ионного обмена (IX) требует добавленного основания для загрузки Fe и Al в обменную колонку, а также требует добавленной кислоты для удаления Fe и Al из обменной колонки, а также дополнительных реагентов или технологических стадий по преобразованию этих примесей в утилизируемую форму.

Описанный в этом документе способ может включать кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла. Очищенный ПРВ можно вводить в кристаллизатор в условиях, достаточных для селективной кристаллизации или совместной кристаллизации любого одного сульфата из сульфата никеля, сульфата кобальта, сульфата марганца и/или сульфата лития, или их сочетания, из раствора. Такая селективная кристаллизация происходит относительно таких компонентов, как литий, натрий, калий, магний, которые остаются в очищенном ПРВ (в зависимости от сырья), с образованием одного или более кристаллизованных сульфатов металлов (например, сульфатов NMC и/или сульфатов лития) в маточном растворе.

Для воздействия на селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию сульфатов NMC и/или сульфатов лития могут подходить различные типы

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

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

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

диапазона возможных скоростей выпуска, которая ингибирует кристаллизацию конкретной примеси в большей степени, чем она могла бы ингибировать кристаллизацию другой примеси. Скорость выпуска можно выбирать таким образом, чтобы максимально ингибировать кристаллизацию конкретной примеси. Примеси могут представлять собой натрий, калий, магний и т.д. Использование более высокой скорости выпуска маточного раствора помогает поддерживать более низкие концентрации примесей и других компонентов в маточном растворе, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов никеля.

Кроме того, растворимость примесей может зависеть от температуры, следовательно, выбор температуры кристаллизатора, а также скоростей выпуска из кристаллизатора может быть эффективным для управления чистотой кристаллизуемого сульфата (сульфатов) металла. Например, растворимость сульфата лития снижается с повышением температуры, поэтому, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, любой сульфат лития, оставшийся в ПРВ, может выпадать в осадок и влиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако если кристаллизатор работает при более низких температурах, сульфат лития может оставаться в растворе, и можно предотвращать его выход из раствора вместе с кристаллизующимся сульфатом (сульфатами) металла. Альтернативно, если кристаллизатор работает в различных температурных условиях, сохраняя при этом одну и ту же скорость выпуска, могут быть получены разные уровни загрязнения примесями. Напротив, растворимость натрия увеличивается с повышением температуры. Таким образом, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, натрий может оставаться в растворе, и увеличение скорости выпуска из кристаллизатора может привести к удалению натрия из кристаллизатора до того, как он сможет выйти из раствора вместе с кристаллизующимися сульфатами металлов. Однако если кристаллизатор работает при более низких температурах, натрий, остающийся в маточном растворе, может осаждаться из-за его более низкой растворимости или может реагировать с никелем с образованием двойных солей, которые могут повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов.

Растворимость примесей также может зависеть от количества свободной воды, присутствующей в ПРВ и/или маточном растворе, следовательно, управление уровнями воды в кристаллизаторе может быть эффективным средством управления чистотой кристаллизуемого сульфата (сульфатов) 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 ПРВ и/или маточному раствору добавляют достаточное количество воды в кристаллизаторе, или если такое количество избыточной воды остается в ПРВ после обработки выше по потоку (например, по меньшей мере столько же воды, сколько ожидается потерять из-за образования гидратов), присутствие этой свободной воды может препятствовать кристаллизации примесей из раствора.

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

Способ образования сульфатов металлов, описанный в данном документе, может включать подщелачивание части маточного раствора для преобразования некристаллизованного сульфата металла в соль основного металла. В одном или более воплощениях описанного в данном документе способа способ включает подщелачивание части маточного раствора с использованием второго нейтрализующего агента для превращения некристаллизованного сульфата металла в соль основного металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку от кристаллизации сульфата металла.

Маточный раствор кристаллизации может содержать некристаллизованные сульфаты металлов, помимо других примесей и компонентов, таких как соли и металлы, например,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т.д. Для селективного извлечения этих некристаллизованных сульфатов металлов и образования основной соли (солей) металлов для использования

выше по потоку в качестве нейтрализующих агентов (также называемых в данном документе первыми нейтрализующими агентами), маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают, чтобы превратить некристаллизованные сульфаты металлов, оставшиеся в маточном растворе, в указанные основные соли металлов, такие как гидроксиды металлов (например,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и т.д.). При подщелачивании маточного раствора можно добавлять достаточное количество основания для повышения уровня pH до 7,5-10 или 7,5-9,5. Полученные гидроксиды металлов выпадают в осадок из маточного раствора и могут быть выделены из маточного раствора фильтрованием и промыты с образованием кека, а также могут быть повторно суспендированы с образованием суспензии. Например, гидроксиды металлов можно выделить фильтрованием, сгущением и фильтрованием или центрифугированием, а затем промыть на фильтре или центрифуге с образованием кека. По меньшей мере часть кека можно отправлять в бак повторного суспендирования для суспендирования с использованием воды или технологических растворов. Гидроксиды металлов можно селективно осаждать из маточного раствора; например, через одноступенчатый или двухступенчатый контур осаждения. Контур осаждения можно использовать для селективного осаждения гидроксидов металлов отдельно от примесей в гидроксидах металлов из-за их присутствия в маточном растворе.

Гидроксиды металлов вводят в процесс выше по потоку и используют в качестве нейтрализующего агента для нейтрализации кислот, введенных на стадиях выщелачивания и/или очистки. Например, на стадии выщелачивания можно вводить от примерно 0% до 40% гидроксидов металлов (например, в виде кека), и от примерно 60% до 100% гидроксидов металлов (например, в виде кека) можно вводить на стадии очистки. Использование гидроксидов металлов в качестве нейтрализующего агента снижает и/или устраняет необходимость введения внешних нейтрализующих агентов; это снижает использование реагентов (и связанные с этим затраты), и уменьшает и/или устраняет дополнительные источники примесей, которые могут повлиять на чистоту продукта (например, катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  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 солей основных 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, введенной на стадиях выщелачивания и/или очистки. Например, если очищенный ПРВ имеет высокую чистоту, скорость выпуска из кристаллизатора может не быть очень высокой для управления чистотой кристаллизованных сульфатов металлов (например, как описано выше); однако, тем не менее, может потребоваться увеличить скорость выпуска из кристаллизатора, чтобы гарантировать образование достаточного количества гидроксидов металлов для использования выше по потоку.

В других случаях скорость, с которой маточный раствор выпускают из кристаллизатора и подщелачивают с образованием гидроксидов металлов, можно регулировать так, чтобы количество образующихся гидроксидов металлов в сочетании с добавленным количеством внешнего нейтрализующего агента было по меньшей мере приблизительно эквивалентно или приблизительно эквивалентно количеству кислоты, введенной на стадиях выщелачивания и/или очистки; однако количество добавленного внешнего нейтрализующего агента должно поддерживаться достаточно низким, чтобы использование внешнего нейтрализующего агента не приводило к внесению примесей (например, катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т.д.) в концентрации, которая могла бы повлиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. В таких случаях сочетание образовавшихся гидроксидов металлов и внешнего нейтрализующего агента можно использовать для управления капитальными и/или эксплуатационными затратами. Кроме того, скорость, с которой гидроксиды металлов дозируют в процесс выше по потоку, можно регулировать с помощью заданного значения pH для указанного процесса (например, выщелачивание, очистка и т. д.).

Кроме того, использование основных солей металлов (например, гидроксидов никеля) в качестве нейтрализующего агента преобразует основные соли металлов обратно в сульфаты металлов в очищенном ПРВ. Очищенный ПРВ, содержащий преобразованные сульфаты металлов, можно затем направлять в кристаллизатор, где преобразованные сульфаты металлов можно кристаллизовать и выделять из маточного раствора. Этот контур выделения и подщелачивания маточного раствора для преобразования некристаллизованных 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 можно выделять путем кристаллизации, может способствовать повышению выхода выделенных кристаллизованных сульфатов металлов, полученных из определенного сырья.

В дополнение к использованию основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, в качестве нейтрализующего агента, в способе можно использовать внешние источники нейтрализующих агентов (например, добавленные оксиды, гидроксиды и т.д.) на стадиях очистки для нейтрализации кислот и/или для подщелачивания маточного раствора, выпускаемого из кристаллизатора (также называемые здесь вторыми нейтрализующими агентами). Выбор типа (типов) и количества (количеств) внешнего нейтрализующего агента может зависеть, по меньшей мере частично, от природы стадий очистки и типа сульфата металла и других компонентов в маточном растворе. Как понятно специалисту в данной области техники, существуют различные типы внешних нейтрализующих агентов, которые подошли бы для использования на стадиях очистки и/или для использования при подщелачивании маточного раствора. Подходящие внешние нейтрализующие агенты могут включать, помимо прочего, гидроксид калия (KOH), гидроксид кальция ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид лития (LiOH) или оксид магния (MgO). Например, в качестве внешнего нейтрализующего агента можно использовать любое одно соединение из гидроксида калия (KOH), гидроксида кальция ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), гидроксида натрия (NaOH), гидроксида лития (LiOH) и оксида магния (MgO) или их сочетание. Специалисту в данной области техники также понятно, что существуют типы внешних нейтрализующих агентов, которые могут быть менее подходящими для использования на стадиях очистки и/или для использования при подщелачивании маточного раствора. Например, использование аммиака в качестве внешнего нейтрализующего агента может привести к образованию двойных солей, таких как соли сульфата никеля и аммония, или комплексов металлов, таких как комплексы Ni и/или Co. Такие катионы, соли или комплексы могут сделать процессы менее осуществимыми и/или увеличить эксплуатационные и капитальные затраты из-за наличия необходимых контуров экстракции растворителем.

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

Тип внешнего нейтрализующего агента можно выбирать для образования и извлечения посредством стадии извлечения соли, определенного побочного продукта,

такого как побочный продукт, который имеет товарную ценность. Например, если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид калия, то его использование может привести к образованию сульфата калия ( $K_2SO_4$ ), удобрения. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид кальция, то при его использовании может образовываться гипс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), продукт, который можно утилизировать как отходы или использовать в гипсокартоне и строительстве. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран оксид магния ( $MgO$ ), то при его использовании может образоваться сульфат магния. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид лития ( $LiOH$ ), то его использование может привести к образованию сульфата лития.

Тип внешнего нейтрализующего агента также можно выбирать на основе его способности извлекаться посредством стадии извлечения соли и регенерироваться, чтобы нейтрализующий агент можно было использовать в процессе, а затем регенерировать для повторного использования. Например, если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид натрия, то его использование привело бы к образованию сульфата натрия в качестве побочного продукта. Гидроксид натрия можно регенерировать из сульфата натрия электролизом. Как правило, электролиз может обеспечить непосредственное превращение побочного продукта сульфат натрия обратно в гидроксид натрия для повторного использования в процессе с образованием серной кислоты во время превращения. В частности, при электролизе используют приложенный электрический потенциал и одну или более ионоселективных мембран для регенерации кислоты и основания из раствора соли, и его проводят с использованием электрохимической ячейки, которая может содержать два или более отсеков, разделенных селективной мембраной (мембранами). Например, электролиз может включать трехкамерную ячейку, работающую при напряжении 6 В с плотностью тока от 1500 до 3000  $A/m^2$ , которая способна производить примерно 20 масс.% раствор гидроксида натрия вместе с примерно 10 масс.% раствора серной кислоты из сульфата натрия, оба из которых можно рециркулировать для использования в процессе выше по потоку. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран  $LiOH$ , то его использование привело бы к образованию сульфата лития, который может быть преобразован обратно в  $LiOH$  с использованием стадии восстановления ниже по потоку, такой как подщелачивание и кристаллизация или электролиз, или может быть превращен в карбонат лития в качестве товарного продукта.

В одном или более воплощениях внешний нейтрализующий агент представляет собой гидроксид натрия, и его использование приводит к образованию сульфата натрия в

качестве побочного продукта. Побочный продукт - сульфат натрия можно использовать в виде потока сульфата натрия в раскрытых в этом документе способах. Поток сульфата натрия можно обрабатывать с помощью процесса ионного обмена для получения раствора сульфата калия и соляного раствора хлорида натрия.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения способ образования сульфатов металлов, описанный в настоящем документе, обеспечивает селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию любого одного сульфата из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ), сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ) и сульфата лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) или их сочетания. В одном или более воплощениях описанный в настоящем документе способ обеспечивает селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию одного или двух кристаллизованных сульфатов из сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ). В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящем документе, обеспечивает селективную совместную кристаллизацию всех трех сульфатов: кристаллизованного сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4$ ) и сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ). В одном или более воплощениях описанный в настоящем документе способ обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов аккумуляторного качества. В одном или более воплощениях способ обеспечивает получение кристаллизованных сульфатов металлов электролитического качества. В одном или более воплощениях в описанном в настоящем документе способе не используют контуры экстракции растворителем для выделения кристаллизованных сульфатов металлов аккумуляторного качества. В одном или более воплощениях описанный в настоящем документе способ снижает капитальные и эксплуатационные затраты, увеличивает выход кристаллизованных сульфатов металлов и/или уменьшает или устраняет сульфат натрия в виде твердых отходов (когда гидроксид натрия используют в качестве внешнего нейтрализующего агента, а сульфат натрия преобразуют обратно в гидроксид натрия посредством электролиза, или когда количество требуемого внешнего нейтрализующего агента уменьшается).

В некоторых воплощениях описанный в данном документе способ снижает капитальные и эксплуатационные затраты, поскольку для выделения кристаллизованных сульфатов металлов вместо контуров экстракции растворителем используют кристаллизатор. 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 контурами экстракции растворителем.

В других воплощениях описанный в этом документе способ снижает капитальные и эксплуатационные затраты посредством снижения использования реагентов. Например, контур экстракции никеля растворителем для образования сульфата никеля требует расхода 1 моля серной кислоты и 2 молей гидроксида натрия на моль полученного сульфата никеля. Напротив, кристаллизация не требует использования каких-либо дополнительных реагентов. Описанный в этом документе способ может обеспечить снижение использования реагентов, даже если стадию экстракции растворителем используют как часть стадии очистки, поскольку указанная экстракция растворителем обычно испытывает меньшую нагрузку (т.е. примеси в более низких концентрациях) и, следовательно, потребует меньше кислоты и основания. В некоторых воплощениях описанный в этом документе способ снижает капитальные и эксплуатационные затраты посредством уменьшения количества стадий обработки. Сокращение количества стадий процесса не только снижает капитальные и эксплуатационные затраты, но также снижает сложность процесса и, следовательно, снижает сложность инфраструктуры и набора навыков, необходимых для проведения процесса. Например, экстракция растворителем представляет собой относительно сложную единичную операцию, требующую нескольких стадий экстракции, очистки и реэкстракции и требуются системы для очистки сточных вод, удаления шлама, улавливания органических паров и противопожарной защиты. Используя кристаллизатор для выделения кристаллизованных сульфатов металлов вместо контуров экстракции растворителем, можно избежать такой сложности процесса (и связанных с ней затрат).

В других воплощениях описанный в этом документе способ повышает выход кристаллизованных сульфатов металлов посредством уменьшения или предотвращения добавления конкретных примесей или компонентов на стадиях выщелачивания и/или очистки, таких как литий, натрий, калий или магний. Например, по мере увеличения выхода за один проход кристаллизованных сульфатов металлов в кристаллизаторе увеличивается и концентрация примесей, таких как литий, натрий и т.д., в маточном растворе. В результате скорость выпуска из кристаллизатора также должна увеличиваться, чтобы управлять чистотой кристаллизованных сульфатов металлов (например, путем ингибирования или предотвращения приближения примесей к их концентрациям насыщения в маточном растворе). Однако увеличение скорости выпуска из кристаллизатора может привести к неэффективности, поскольку отфильтрованные некристаллизованные сульфаты металлов будут подщелачиваться и осаждаться, потребляя реагенты. Таким образом, уменьшение или предотвращение добавления этих примесей на стадиях выщелачивания и/или очистки способа означает, что кристаллизатор

может работать с более низкой скоростью выпуска, избегая при этом совместной кристаллизации примесей с сульфатами металлов, которая может повысить выход за один проход кристаллизованных сульфатов металлов, а также снизить эксплуатационные расходы. В одном или более воплощениях способа по настоящему изобретению добавление конкретных примесей (например, лития, натрия, магния и т.д.) снижается или предотвращается посредством использования основных солей металлов (например, гидроксидов металлов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и т.д.) осаждающихся из маточного раствора, выпускаемого из кристаллизатора. В некоторых воплощениях осаждение и промывку основных солей металлов тщательно регулируют (например, путем выбора уровней pH, использования двухступенчатых контуров осаждения и т.д.) для уменьшения или предотвращения осаждения примесей (например, лития, натрия, магния, и т.д.) с основными солями металлов.

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

В других воплощениях описанный в этом документе способ уменьшает или исключает сульфат натрия как поток отходов путем регенерации гидроксида натрия из сульфата натрия. Сульфат натрия является побочным продуктом, который, как правило, имеет плохую конкурентоспособность и потенциально может стать дорогостоящим отходом как с экологической, так и с финансовой точки зрения.

Как используют в описании и в формуле изобретения, форма единственного числа включает ссылки на множественное число, если контекст прямо не диктует иное. Термин «содержащий», используемый в настоящем документе, следует понимать как означающий, что последующий список не является исчерпывающим и может включать или не включать любые другие дополнительные подходящие элементы, например, один или более других признаков, компонентов и/или ингредиентов, в зависимости от обстоятельств.

Как используют в этом документе, «NMC» относится к никелю, марганцу и/или кобальту. Например, сульфаты NMC относятся к сульфату никеля, сульфату марганца и/или сульфату кобальта. Как используют в этом документе, термин «сульфаты металлов»



относится к любому 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.

Как используют в этом документе, термины «кристаллизация», «кристаллизование» или «кристаллизованный» относятся к процессу формирования кристаллической сетки, которая селективно и медленно образуется из сульфатов металлов в ПРВ, что приводит к получению чистого кристаллического соединения (по меньшей мере как показывает рентгеновская дифракция). Напротив, используемый в этом документе термин «осаждение» относится к процессу, характеризующемуся добавлением реагента подщелачивания и образованием кристаллического или аморфного твердого вещества из раствора. В настоящем документе термины «совместная кристаллизация» или «совместное кристаллизование» относятся к кристаллизации двух или более компонентов (например, сульфатов металлов, примесей и т.д.) из раствора совместно (например, одновременно). В этом документе при ссылке на «селективную кристаллизацию» или «селективную совместную кристаллизацию» сульфатов металлов «селективный» относится к кристаллизации сульфата металла отдельно от большинства, если не от всех, примесей или других компонентов; другими словами, «селективный» относится к образованию чистого кристаллизованного сульфата металла.

Как используют в этом документе, при ссылке на «селективно осаждаемые» основные соли металлов, например, гидроксиды металлов, «селективный» относится к осаждению основной соли металла отдельно от большинства, если не от всех, примесей или других компонентов; другими словами, «селективный» относится к образованию чистой основной соли металла.

Как используют в этом документе, «количество кислоты, подлежащей нейтрализации выше по потоку от кристаллизации сульфата металла» относится к: (i) нейтрализации кислоты, которая была добавлена в процесс выше по потоку от кристаллизации сульфата металла (например, на стадии выщелачивания и /или стадии (стадиях) очистки); (ii) нейтрализации кислоты, которая образуется на стадии очистки для удаления примеси и/или компонента или (iii) сочетанию того и другого. Количество кислоты, которая была добавлена или образована, зависит от условий стадии выщелачивания и/или стадии (стадий) очистки и может быть определено с учетом используемого сырья и известных его примесей и компонентов, стадий очистки, используемых для обработки продуктивного раствора выщелачивания, полученного на

стадии выщелачивания, а также химических реакций/процессов и их стехиометрии для каждой из стадий выщелачивания и очистки.

Как используют в этом документе, «свободная вода» относится к воде, которая составляет жидкую фазу водного раствора, которая не является частью гидратационной сферы и/или не включена в структуру решетки. «Количество свободной воды» относится к объему (например, мл, л) свободной воды, которая присутствует в водном растворе.

Описанные в этом документе воплощения предназначены только для примера. Специалистами в данной области техники могут быть внесены изменения, модификации и вариации в конкретные воплощения. Объем формулы изобретения не следует ограничивать конкретными воплощениями, изложенными в настоящем документе, а следует истолковывать в соответствии с описанием в целом.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ химического производства аккумуляторов, включающий:
  - прием по меньшей мере части потока сульфата натрия;
  - осуществление ионообменного процесса с потоком сульфата натрия с получением сульфата калия и хлорида натрия;
  - осуществление хлорно-щелочного процесса с хлоридом натрия с получением гидроксида натрия и
  - возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования выше по потоку в способе химического производства аккумуляторов.
  
2. Способ по п.1, в котором ионообменный процесс включает:
  - приведение ионообменной смолы в контакт с потоком сульфата натрия для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом;
  - приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с хлоридом калия с образованием выходящего соляного раствора, содержащего сульфат калия и хлорид калия;
  - добавление хлорида калия к выходящему соляному раствору для высаливания по меньшей мере части сульфата калия с образованием твердого сульфата калия и раствора, содержащего хлорид калия, и
  - регенерацию ионообменной смолы раствором сульфата натрия или потоком сульфата натрия с получением выходящего соляного раствора регенерации, содержащего хлорид натрия.
  
3. Способ по п.2, в котором ионообменный процесс дополнительно включает рециркулирование раствора, содержащего хлорид натрия, для использования выше по потоку в ионообменном процессе.
  
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором ионообменный процесс дополнительно включает добавление хлорида натрия к выходящему соляному раствору регенерации для высаливания по меньшей мере части остаточного сульфата натрия с образованием твердого сульфата натрия и раствора, содержащего хлорид натрия.
  
5. Способ по любому из пп.1-4, в котором ионообменный процесс дополнительно включает охлаждение выходящего соляного раствора регенерации для высаливания по

меньшей мере части остаточного сульфата натрия с образованием твердого сульфата натрия и раствора, содержащего хлорид натрия.

6. Способ по п.4 или п.5, в котором раствор, содержащий хлорид натрия, представляет собой хлорид натрия, подаваемый в хлорно-щелочной процесс.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором поток сульфата натрия поступает из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором используют гидроксид натрия.

8. Способ по п.7, в котором процесс производства сульфата металла предназначен для производства сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором поток сульфата натрия представляет собой твердое вещество или водный раствор, содержащий сульфат натрия.

10. Способ по любому из пп.1-9, дополнительно включающий извлечение хлора в форме  $Cl_2$  или  $HCl$  в хлорно-щелочном процессе.

11. Способ по любому из пп.1-7, дополнительно включающий возвращение гидроксида натрия для использования выше по потоку в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе производства марганца, процессе удаления железа, процессе экстракции растворителем, процессе превращения сульфата лития в гидроксид лития или в процессе химического производства материала катода.

12. Способ химического производства аккумуляторов или лития, включающий:  
прием по меньшей мере части потока сульфата натрия;  
обработку потока сульфата натрия посредством ионообменного процесса с получением раствора сульфата калия и соляного раствора хлорида натрия.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий обработку раствора сульфата калия хлоридом калия для осаждения по меньшей мере части сульфата калия.

14. Способ по п.13, в котором осажденный сульфат калия высоланный из выходящего соляного раствора отделяют с получением твердого сульфата калия и соляного раствора хлорида калия.

15. Способ по любому из пп.12-14, в котором ионообменный процесс включает:  
предоставление водного раствора растворимого сульфата;  
приведение ионообменной смолы в контакт с водным раствором растворимого сульфата для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом;  
приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с водным раствором хлорида калия с образованием раствора сульфата калия в качестве выходящего соляного раствора и  
регенерацию ионообменной смолы водным раствором растворимого сульфата с образованием соляного раствора хлорида натрия в качестве выходящего соляного раствора регенерации.

16. Способ по любому из пп.12-15, в котором ионообменный процесс дополнительно включает добавление хлорида натрия к выходящему соляному раствору регенерации для удаления остаточного сульфата и для образования раствора, содержащего хлорид натрия.

17. Способ по любому из пп.12-16, в котором ионообменный процесс дополнительно включает охлаждение соляного раствора регенерации для удаления остаточного сульфата и для образования раствора, содержащего хлорид натрия.

18. Способ по п.16 или п.17, в котором раствор, содержащий хлорид натрия, подают в хлорно-щелочной процесс для получения гидроксида натрия.

19. Способ по п.18, в котором в хлорно-щелочном процессе также получают хлор в форме  $Cl_2$  или в последующем процессе из  $Cl_2$  образуется  $HCl$ .

20. Способ по п.18 или п.19, в котором гидроксид натрия предназначен для использования в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе производства сульфата марганца, процессе экстракции растворителем, процессе удаления железа, процессе преобразования сульфата лития в гидроксид лития или в процессе химического производства предшественника катодного материала.

21. Способ по любому из пп.12-20, в котором поток сульфата натрия поступает из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором используется гидроксид натрия.

22. Способ по п.21, в котором процесс производства сульфата металла предназначен для производства сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца.

23. Способ по любому из пп.12-22, в котором поток сульфата натрия представляет собой твердое вещество или водный раствор, содержащий сульфат натрия.

24. Ионообменный способ получения сульфата калия из сульфата натрия, в котором:

сульфат натрия представляет собой побочный продукт химического производства аккумуляторов, и

ионообменный способ обеспечивает выходящий соляной раствор, содержащий сульфат калия и хлорид калия, и указанный выходящий соляной раствор обрабатывают хлоридом калия для высаливания сульфата калия.

25. Способ по п.24, в котором ионообменный способ включает:

предоставление водного раствора растворимого сульфата;

приведение ионообменной смолы в контакт с водным раствором растворимого сульфата для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом и

приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с водным раствором хлорида калия с образованием выходящего соляного раствора.

26. Способ по п.25, в котором сульфат калия, высоланный из выходящего соляного раствора, отделяют с образованием твердого сульфата калия и соляного раствора хлорида калия.

27. Способ по п.26, в котором соляной раствор хлорида калия рециркулируют для использования выше по потоку в ионообменном способе.

28. Способ по любому из пп.25-27, в котором ионообменный способ дополнительно включает регенерацию ионообменной смолы водным раствором сульфата натрия для получения соляного раствора хлорида натрия.

29. Способ по п.28, в котором ионообменный способ дополнительно включает охлаждение соляного раствора хлорида натрия для высаливания по меньшей мере части остаточного сульфата.

30. Способ по п.28 или п.29, в котором соляной раствор хлорида натрия обрабатывают в хлорно-щелочном процессе с получением гидроксида натрия и хлора в форме  $Cl_2$  или  $HCl$ .

31. Способ по п.30, в котором гидроксид натрия предназначен для использования в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе производства марганца, процессе удаления железа, процессе преобразования сульфата лития в гидроксид лития или процессе химического производства предшественника катодного материала.

32. Способ по любому из пп.24-31, в котором поток сульфата натрия поступает из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором используют гидроксид натрия.

33. Способ по п.32, в котором процесс производства сульфата металла предназначен для получения сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца.

34. Способ по любому из пп.24-33, в котором поток сульфата натрия представляет собой твердое вещество или водный раствор, содержащий сульфат натрия.

35. Способ образования сульфата металла, включающий:

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

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора гидроксидом натрия для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла с образованием тем самым потока сульфата натрия;

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

проведение процесса ионного обмена с потоком сульфата натрия с получением сульфата калия и хлорида натрия.

36. Способ по п.35, дополнительно включающий проведение хлорно-щелочного процесса с хлоридом натрия с получением гидроксида натрия.

37. Способ по п.36, дополнительно включающий возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования в процессе химического производства аккумуляторов.

38. Способ по п.36, дополнительно включающий возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования на стадии подщелачивания.



## ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ химического производства аккумуляторов, включающий:
  - прием по меньшей мере части потока сульфата натрия;
  - осуществление ионообменного процесса с потоком сульфата натрия с получением сульфата калия и хлорида натрия;
  - осуществление хлорно-щелочного процесса с хлоридом натрия с получением гидроксида натрия и
  - возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования выше по потоку в способе химического производства аккумуляторов.
2. Способ по п.1, в котором ионообменный процесс включает:
  - приведение ионообменной смолы в контакт с потоком сульфата натрия для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом;
  - приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с хлоридом калия с образованием выходящего соляного раствора, содержащего сульфат калия и хлорид калия;
  - добавление хлорида калия к выходящему соляному раствору для высаливания по меньшей мере части сульфата калия с образованием твердого сульфата калия и раствора, содержащего хлорид калия, и
  - регенерацию ионообменной смолы раствором сульфата натрия или потоком сульфата натрия с получением выходящего соляного раствора регенерации, содержащего хлорид натрия.
3. Способ по п.2, в котором ионообменный процесс дополнительно включает рециркулирование раствора, содержащего хлорид натрия, для использования выше по потоку в ионообменном процессе.
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором ионообменный процесс дополнительно включает добавление хлорида натрия к выходящему соляному раствору регенерации для высаливания по меньшей мере части остаточного сульфата натрия с образованием твердого сульфата натрия и раствора, содержащего хлорид натрия.
5. Способ по любому из пп.1-4, в котором ионообменный процесс дополнительно включает охлаждение выходящего соляного раствора регенерации для высаливания по

меньшей мере части остаточного сульфата натрия с образованием твердого сульфата натрия и раствора, содержащего хлорид натрия.

6. Способ по п.4 или п.5, в котором раствор, содержащий хлорид натрия, представляет собой хлорид натрия, подаваемый в хлорно-щелочной процесс.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором поток сульфата натрия поступает из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором используют гидроксид натрия.

8. Способ по п.7, в котором процесс производства сульфата металла предназначен для производства сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором поток сульфата натрия представляет собой твердое вещество или водный раствор, содержащий сульфат натрия.

10. Способ по любому из пп.1-9, дополнительно включающий извлечение хлора в форме  $Cl_2$  или  $HCl$  в хлорно-щелочном процессе.

11. Способ по любому из пп.1-7, дополнительно включающий возвращение гидроксида натрия для использования выше по потоку в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе производства марганца, процессе удаления железа, процессе экстракции растворителем, процессе превращения сульфата лития в гидроксид лития или в процессе химического производства предшественника катодного материала.

12. Способ химического производства аккумуляторов или химического производства лития, включающий:

прием по меньшей мере части потока сульфата натрия;

где поток сульфата натрия поступает из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором используется гидроксид натрия, и

обработку потока сульфата натрия посредством ионообменного процесса с получением раствора сульфата калия и соляного раствора хлорида натрия.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий обработку раствора сульфата калия хлоридом калия для осаждения по меньшей мере части сульфата калия.

14. Способ по п.13, в котором осажденный сульфат калия, высоланный из выходящего соляного раствора, отделяют с получением твердого сульфата калия и соляного раствора хлорида калия.

15. Способ по любому из пп.12-14, в котором ионообменный процесс включает:  
предоставление водного раствора растворимого сульфата;  
приведение ионообменной смолы в контакт с водным раствором растворимого сульфата для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом;  
приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с водным раствором хлорида калия с образованием раствора сульфата калия в качестве выходящего соляного раствора и  
регенерацию ионообменной смолы водным раствором растворимого сульфата с образованием соляного раствора хлорида натрия в качестве выходящего соляного раствора регенерации.

16. Способ по любому из пп.12-15, в котором ионообменный процесс дополнительно включает добавление хлорида натрия к выходящему соляному раствору регенерации для удаления остаточного сульфата и для образования раствора, содержащего хлорид натрия.

17. Способ по любому из пп.12-16, в котором ионообменный процесс дополнительно включает охлаждение соляного раствора регенерации для удаления остаточного сульфата и для образования раствора, содержащего хлорид натрия.

18. Способ по п.16 или п.17, в котором раствор, содержащий хлорид натрия, подают в хлорно-щелочной процесс для получения гидроксида натрия.

19. Способ по п.18, в котором в хлорно-щелочном процессе также получают хлор в форме  $Cl_2$  или в последующем процессе из  $Cl_2$  образуется  $HCl$ .

20. Способ по п.18 или п.19, в котором гидроксид натрия предназначен для использования в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе производства сульфата марганца, процессе экстракции растворителем, процессе удаления железа, процессе преобразования сульфата лития в гидроксид лития или в процессе химического производства предшественника катодного материала.

21. Способ по любому из пп.12-20, в котором процесс производства сульфата металла предназначен для производства сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца.

22. Способ по любому из пп.12-21, в котором поток сульфата натрия представляет собой твердое вещество или водный раствор, содержащий сульфат натрия.

23. Ионообменный способ получения сульфата калия из сульфата натрия, в котором:

сульфат натрия представляет собой побочный продукт химического производства аккумуляторов, и

ионообменный способ обеспечивает выходящий соляной раствор, содержащий сульфат калия и хлорид калия, и указанный выходящий соляной раствор обрабатывают хлоридом калия для высаливания сульфата калия.

24. Способ по п.23, в котором ионообменный способ включает:

предоставление водного раствора растворимого сульфата;

приведение ионообменной смолы в контакт с водным раствором растворимого сульфата для загрузки ионообменной смолы сульфатным ионом и

приведение загруженной ионообменной смолы в контакт с водным раствором хлорида калия с образованием выходящего соляного раствора.

25. Способ по п.24, в котором сульфат калия, высоланный из выходящего соляного раствора, отделяют с образованием твердого сульфата калия и соляного раствора хлорида калия.

26. Способ по п.25, в котором соляной раствор хлорида калия рециркулируют для использования выше по потоку в ионообменном способе.

27. Способ по любому из пп.24-26, в котором ионообменный способ дополнительно включает регенерацию ионообменной смолы водным раствором сульфата натрия для получения соляного раствора хлорида натрия.

28. Способ по п.27, в котором ионообменный способ дополнительно включает охлаждение соляного раствора хлорида натрия для высаливания по меньшей мере части остаточного сульфата.

29. Способ по п.27 или п.28, в котором соляной раствор хлорида натрия обрабатывают в хлорно-щелочном процессе с получением гидроксида натрия и хлора в форме  $Cl_2$  или  $HCl$ .

30. Способ по п.29, в котором гидроксид натрия предназначен для использования в процессе производства сульфата никеля, процессе производства сульфата кобальта, процессе производства марганца, процессе удаления железа, процессе преобразования сульфата лития в гидроксид лития или процессе химического производства предшественника катодного материала.

31. Способ по любому из пп.23-30, в котором поток сульфата натрия поступает из процесса производства сульфата металла, процесса производства гидроксида лития, процесса химического производства предшественника аккумуляторов или процесса, в котором используют гидроксид натрия.

32. Способ по п.31, в котором процесс производства сульфата металла предназначен для получения сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца.

33. Способ по любому из пп.23-32, в котором поток сульфата натрия представляет собой твердое вещество или водный раствор, содержащий сульфат натрия.

34. Способ образования сульфата металла, включающий:

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

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

подщелачивание части маточного раствора гидроксидом натрия для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла с образованием тем самым потока сульфата натрия;

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

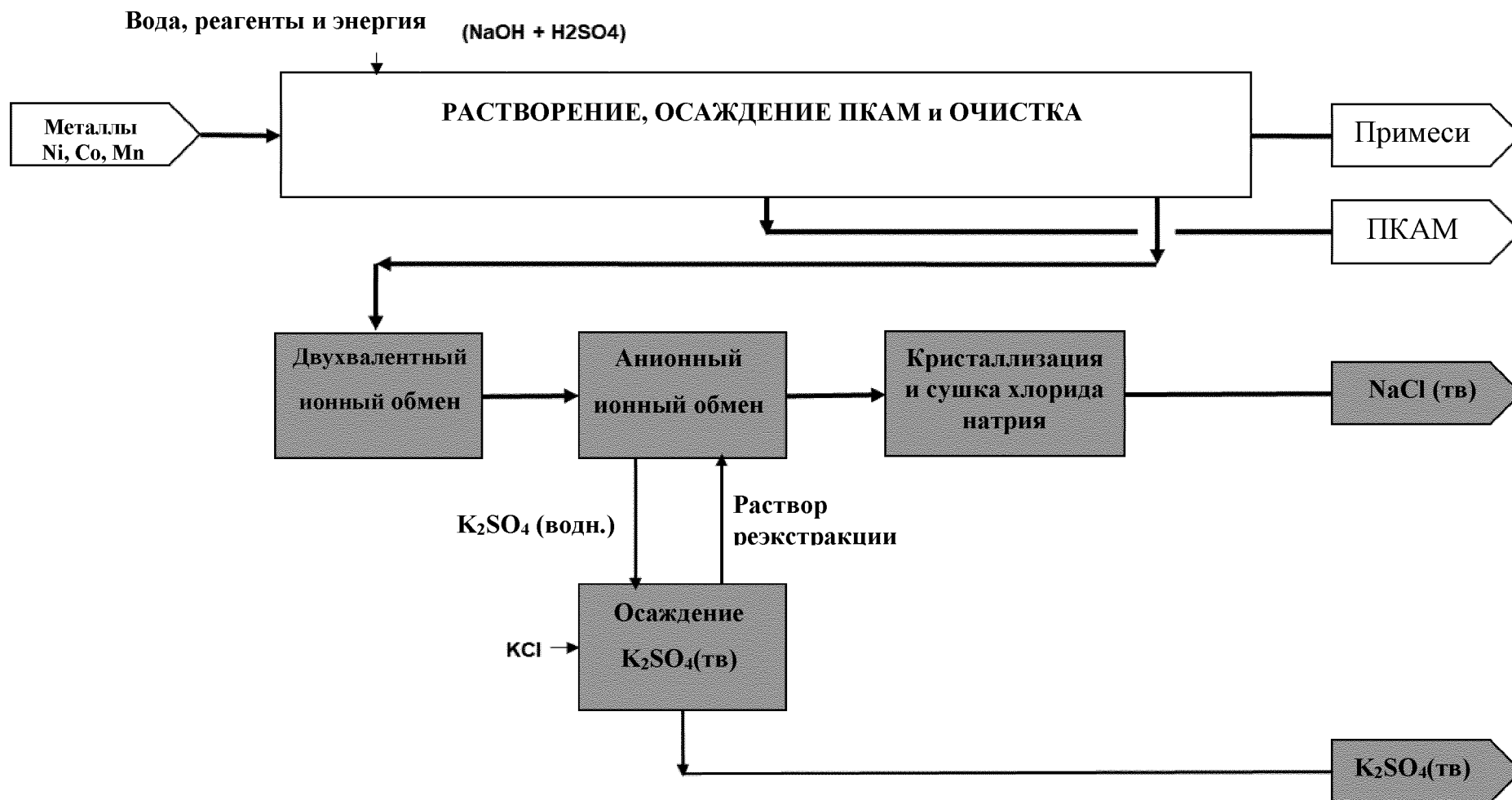
проведение ионообменного процесса с потоком сульфата натрия с получением сульфата калия и хлорида натрия.

35. Способ по п.34, дополнительно включающий проведение хлорно-щелочного процесса с хлоридом натрия с получением гидроксида натрия.

36. Способ по п.35, дополнительно включающий возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования в процессе химического производства аккумуляторов.

37. Способ по п.35, дополнительно включающий возврат по меньшей мере части гидроксида натрия для использования на стадии подщелачивания.

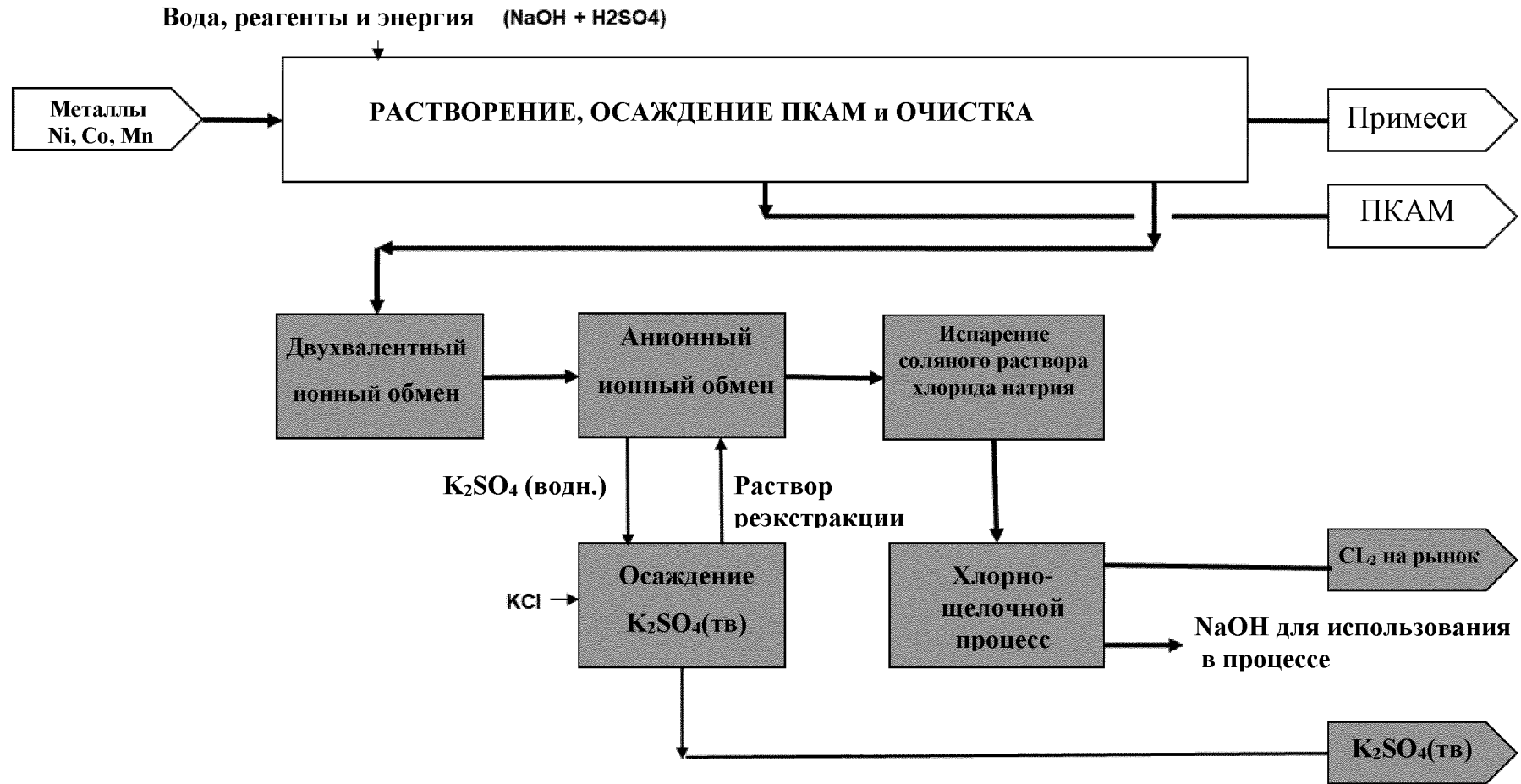
Фиг. 1



1/7

Обработка побочного продукта - сульфата натрия при химическом производстве лития и аккумуляторов

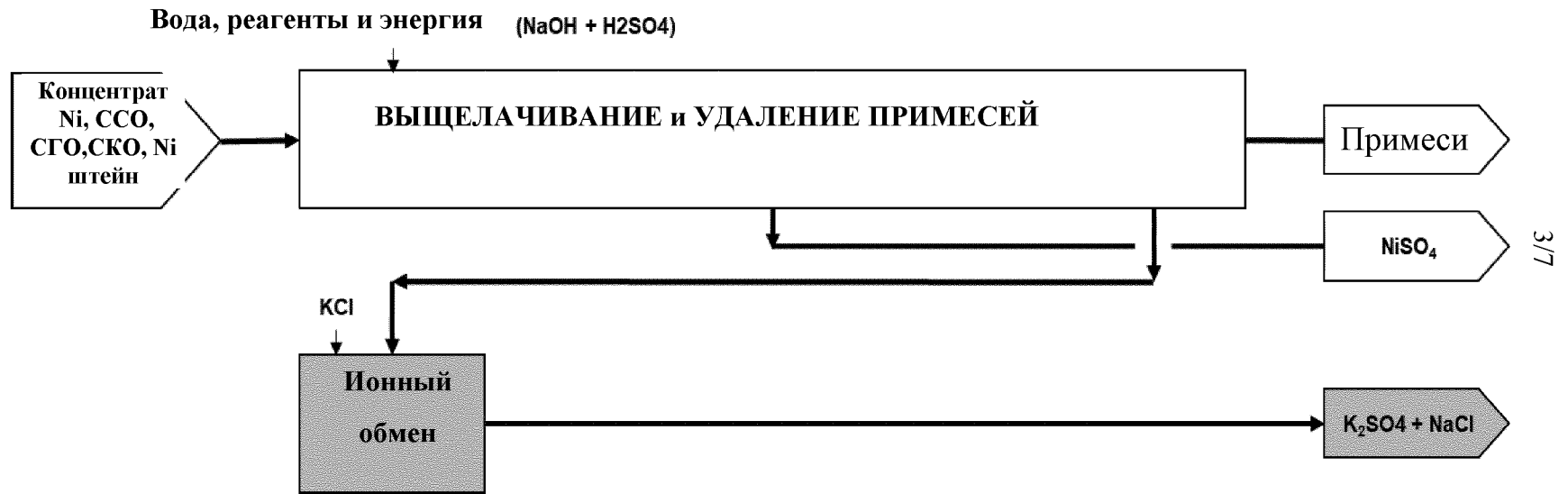
Фиг. 2



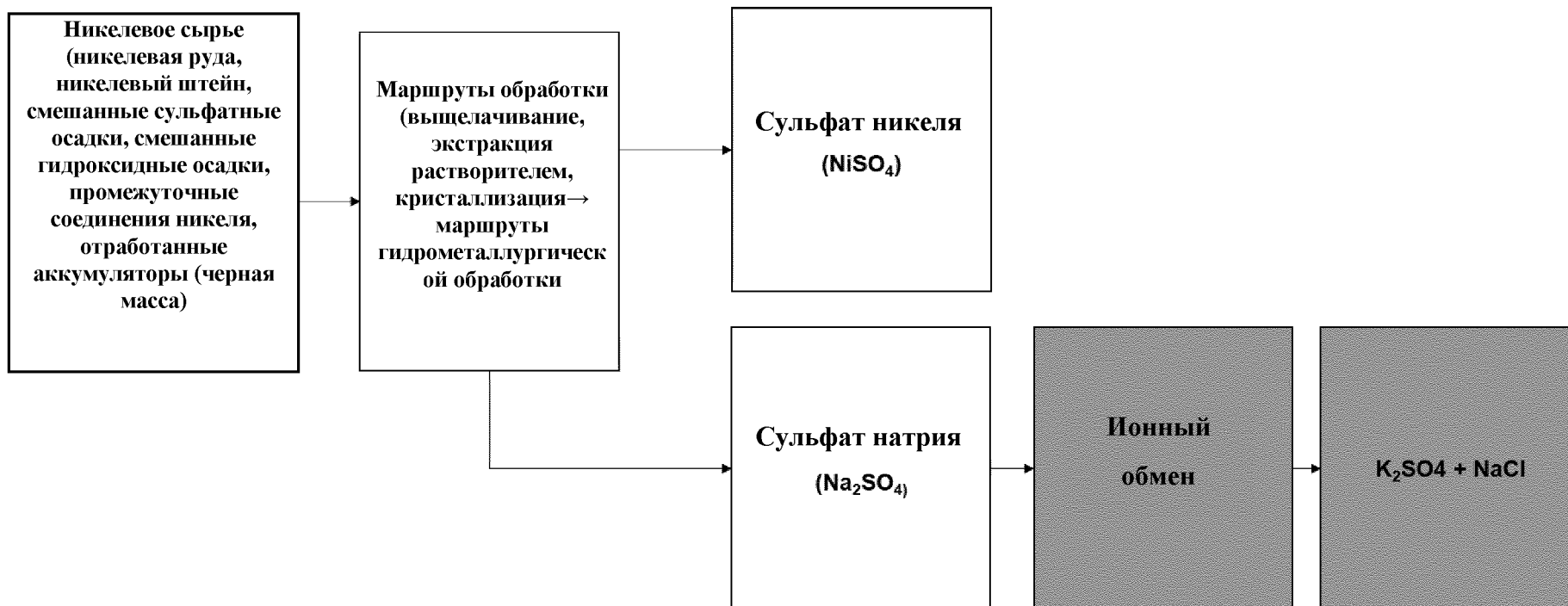
2/7  
Обработка побочных  
при химическом прои.  
юдукта - сульфата натрия  
зе лития и аккумуляторов



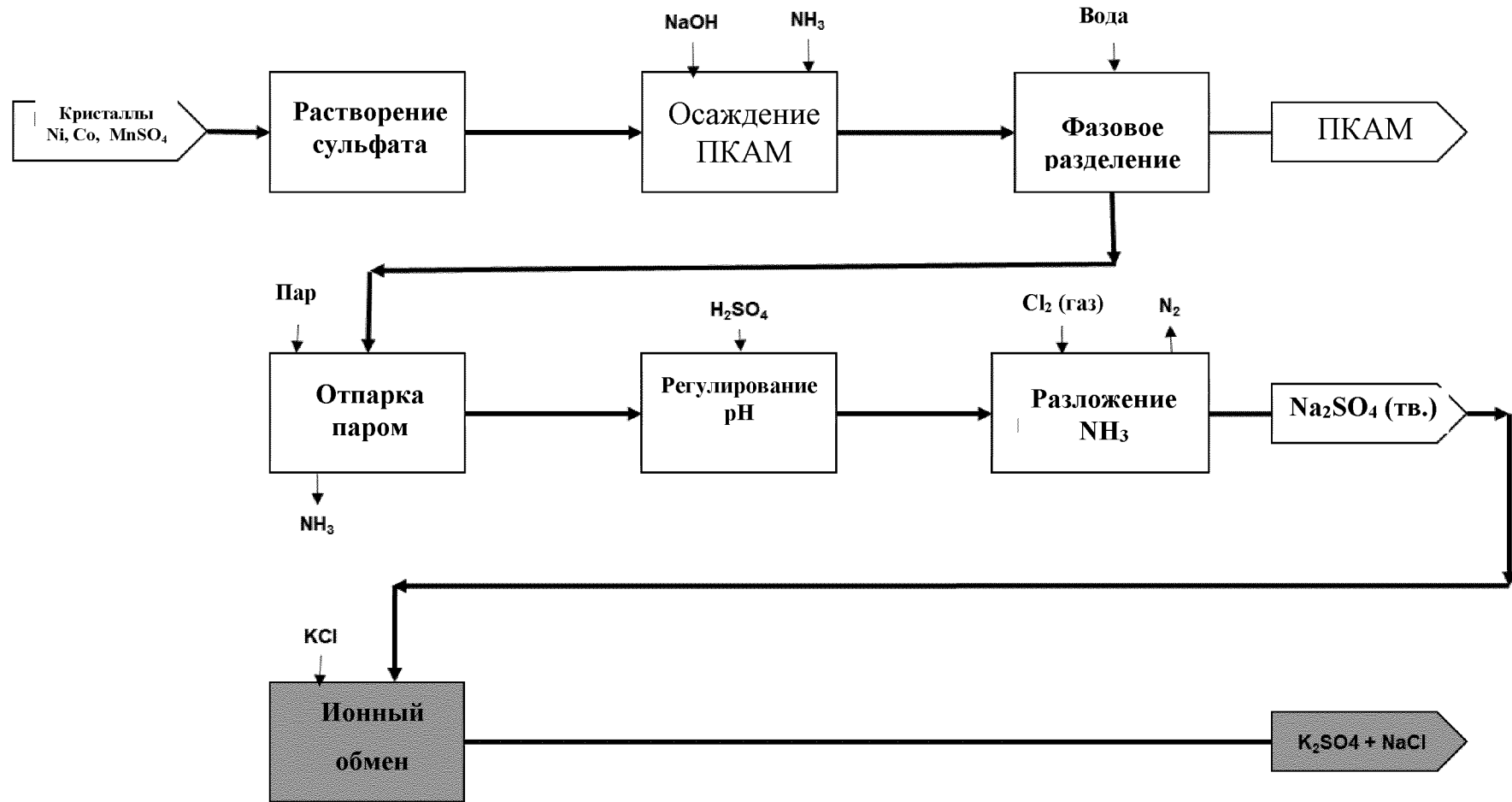
Фиг. 3



**Фиг. 4**



Фиг. 5



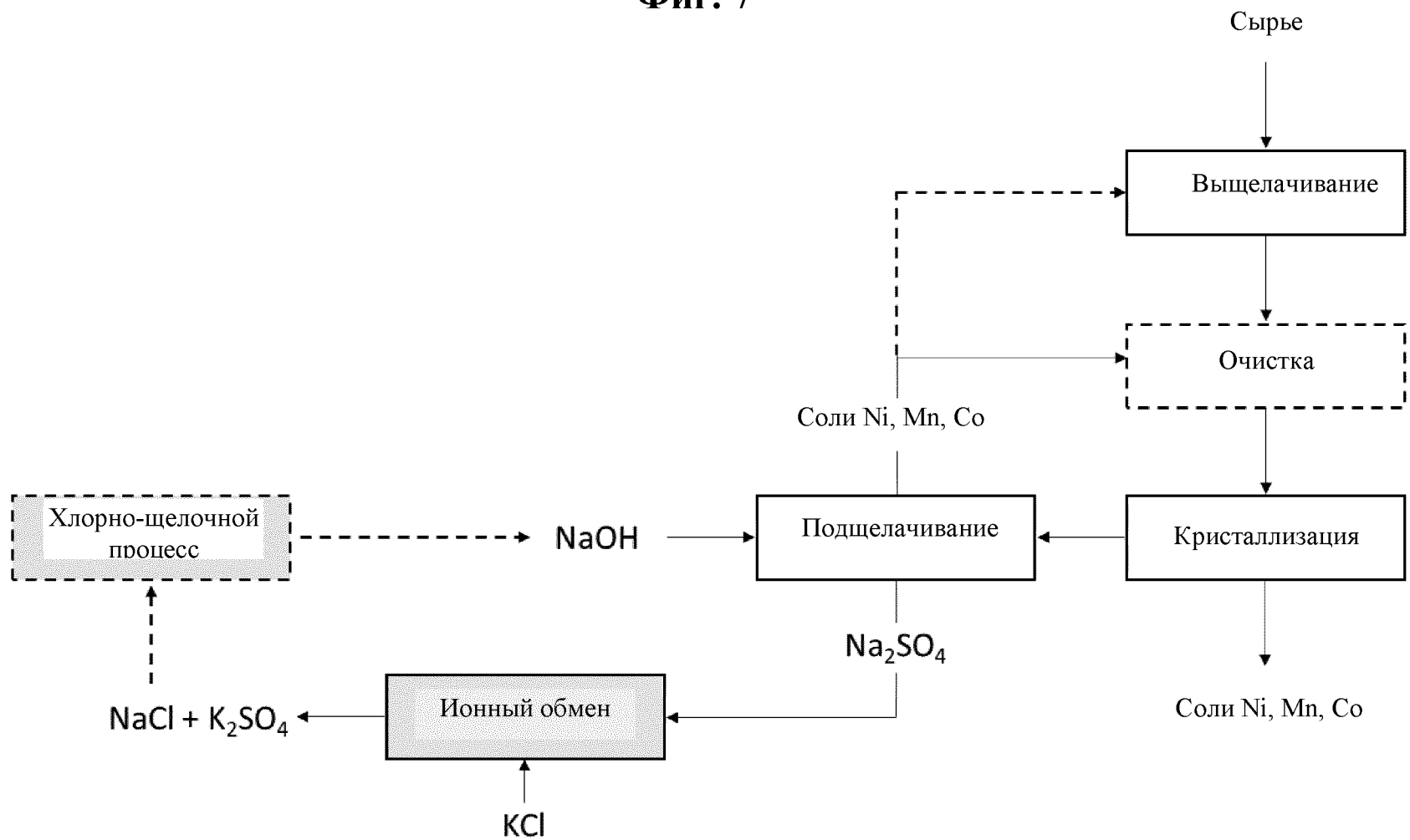
5/7

**Фиг. 6**



6/7

Фиг. 7



7/7

Обработка побочного продукта - сульфата натрия при химическом производстве лития и аккумуляторов