

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392448 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.12.26(22) Дата подачи заявки
2022.03.02(51) Int. Cl. C22B 3/22 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

(54) ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

(31) 2021900570; 2021900571

(32) 2021.03.02

(33) AU

(86) PCT/AU2022/050167

(87) WO 2022/183243 2022.09.09

(71) Заявитель:

ПЬЮР БЭТТЕРИ ТЕКНОЛОДЖИС
ПТИ ЛТД (AU)

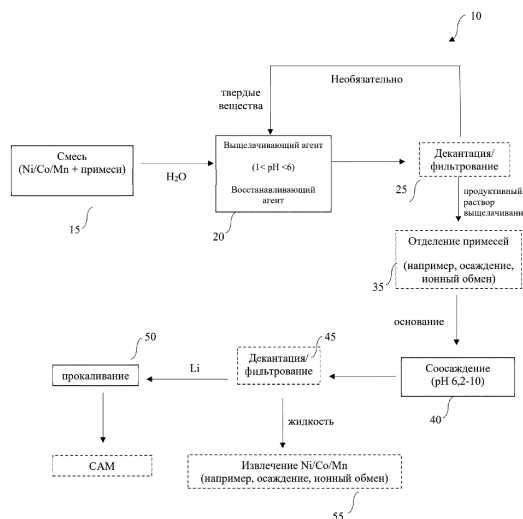
(72) Изобретатель:

Хокер Уильям, Воан Джеймс Уильям,
Ходж Харрисон Майкл, Фу Вэн, Манн
Дэвид Эндрю (AU)

(74) Представитель:

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

(57) Настоящее изобретение относится, среди прочего, к способу получения соосадка, содержащего никель, марганец и/или кобальт, и к соосадку, полученному указанным способом. Способ может представлять собой способ получения соосадка, содержащего по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, и включает: (i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь; и (ii) доведение pH исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, чтобы обеспечить: (a) соосадок, содержащий указанные по меньшей мере два металла; и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.



A1

202392448

202392448

A1

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА

[0001] Настоящая заявка испрашивает приоритет по предварительной заявке на патент Австралии № 2021900570, поданной 2 марта 2021 года, и по предварительной заявке на патент Австралии № 2021900571, поданной 2 марта 2021 года; содержание этих заявок полностью включено в настоящий документ посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0002] В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения соосадка, содержащего никель, марганец и/или кобальт, и к соосадку, полученному указанным способом. В другом варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу растворения металлов из смеси для последующего применения при получении соосадка.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Следует понимать, что если какая-либо публикация из уровня техники упоминается в данном документе, такая ссылка не является признанием того, что публикация является частью общепринятых общих знаний в данной области техники в Австралии или любой другой стране.

[0004] Литий-ионные аккумуляторы составляют значительную долю от общего объема продаж портативных аккумуляторов во всем мире и продаж аккумуляторов в целом. Их высокая плотность энергии, длительный срок службы и легкий вес часто делают их предпочтительным аккумулятором для различных применений, включая электромобили, электровелосипеды и другие электрические силовые агрегаты, а также электроинструменты. Особенно распространенной комбинацией активных материалов в таких аккумуляторах является Никель-Марганец-Кобальт, также называемая NMC (или NCM) материалами. Различные соотношения никеля, марганца и кобальта используются в разных типах литий-ионных аккумуляторов. Аккумуляторы также могут использовать только один из этих элементов или комбинации любых двух из этих трех элементов, или комбинации одного, двух или трех из этих элементов с одним или более дополнительными элементами, такими как алюминий и магний. Различные соотношения всех этих элементов используются в разных типах литий-ионных аккумуляторов.

[0005] NMC материал для аккумулятора обычно получают путем взятия отдельных, высокочистых, индивидуальных солей никеля, кобальта и марганца и растворения их всех в раствор при определенных соотношениях и степенях чистоты. Затем на этом растворе проводят процесс осаждения, так что три металла соосажаются в виде гидроксидов,

карбонатов или гидроксикарбонатов. Это общепризнано считается единственным способом достижения состава продукта-предшественника высокой чистоты, необходимого для достижения приемлемых электрохимических характеристик. Недостатком этой процедуры, однако, является то, что примесные элементы должны быть удалены из исходных материалов никеля, кобальта и марганца, чтобы использовать никель, кобальт и марганец в производстве материала аккумулятора. Например, для NMC материала может потребоваться уровень чистоты порядка 150000 молей NMC на 1 моль примесного элемента. Иллюстративный сульфат никеля для применения в аккумуляторах содержит, например, 5 млн⁻¹ или менее примесей, таких как медь, железо, кадмий, цинк и свинец. Следовательно, для получения чистых солей никеля, кобальта и марганца требуется несколько стадий разделения и очистки, которые могут быть трудоемкими с точки зрения времени и материалов (и, следовательно, также дорогостоящими).

[0006] Месторождения никелевой руды обычно имеют естественное соотношение никель:кобальт в диапазоне от 10:1 до 100:1, и, следовательно, относительные пропорции никеля, кобальта и марганца в таких месторождениях обычно требуют модификации перед получением NMC материалов. Месторождения никелевой руды также обычно включают ряд других минералов, включая, например, железо, магний и силикатные минералы, и поэтому требуют значительной переработки, прежде чем их можно будет использовать для получения NMC материалов.

[0007] Другим потенциальным источником никеля, кобальта и марганца являются отработанные литий-ионные аккумуляторы. Утилизация литий-ионных аккумуляторов становится все более серьезной проблемой как с экономической, так и с экологической точки зрения по мере расширения рынков сбыта аккумуляторов. С точки зрения окружающей среды отработанные батареи содержат высокие концентрации металлов, таких как никель, кобальт и марганец, а также летучий фторсодержащий электролит. В связи с растущим спросом на литий-ионные аккумуляторы и большим стремлением к переработке материалов постоянно растет потребность в поиске лучших методов извлечения NMC материалов из активного материала катода (CAM или черной массы) отработанных литий-ионных аккумуляторов с достаточной чистотой, чтобы их можно было перерабатывать для использования в новых литий-ионных аккумуляторах.

[0008] Литий-ионные аккумуляторы обычно имеют пять основных компонентов: оболочка, электролит, сепаратор, анод и катод. Оболочка, как правило, представляет собой стальную оболочку, в которой размещены все другие компоненты и которая имеет низкую экономическую ценность. Электролит используется для переноса заряда через аккумулятор и изготовлен из литийсодержащей соли (обычно гексафторфосфата лития или

тетрафторбората лития), растворенной в апротонном органическом растворителе. Сепаратор обычно представляет собой полимерную мембрану, которая разделяет анодные и катодные полуэлементы аккумулятора. Литий-ионные аккумуляторы обычно имеют графитовый анод, который соединен с медным токосъемником. Большая часть заряда аккумулятора поступает от катода. Современные литий-ионные аккумуляторы имеют катод, покрытый электрохимически активным соединением лития, содержащий оксид кобальта или смеси никеля, кобальта и марганца (NMC). Этот катодный материал обычно смешивают с графитом и приклеивают с помощью связующего к алюминиевому токосъемнику.

[0009] Были опробованы различные условия для извлечения NMC материалов из активного материала катода, но трудно извлечь никель, кобальт и марганец, не извлекая также значительное количество нежелательных примесей. Подавляющее большинство попыток переработки NMC материала на сегодняшний день имели целью получение отдельных солей никеля, кобальта и марганца для дальнейшего использования или высокоочищенных растворов для дальнейшего использования.

[0010] Для некоторых применений аккумуляторов также может потребоваться использование материалов, которые включают, например, только два элемента из никеля, кобальта и марганца, и вышеуказанные соображения также применимы к таким материалам.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0011] В одном варианте осуществления настоящее изобретение направлено на обеспечение способа получения соосадка, содержащего по меньшей мере два элемента из никеля, марганца и кобальта, который может по меньшей мере частично преодолевать или значительно смягчать по меньшей мере один из вышеупомянутых недостатков или предоставлять потребителю эффективный или коммерческий выбор. Указанный соосадок может быть пригоден для получения литий-ионных аккумуляторов. В другом варианте осуществления настоящее изобретение направлено на обеспечение предшественника для применения при получении литий-ионных аккумуляторов, например, осадка одного, или двух, или всех трех из никеля, марганца и кобальта, который может быть подходящим для последующего применения при получении NMC материала (особенно активного NMC материала катода) или материала (особенно активного материала катода), содержащего по меньшей мере два элемента из никеля, марганца и кобальта. В другом варианте осуществления настоящее изобретение направлено на обеспечение способа получения раствора, который может (потенциально после дополнительной обработки) быть подходящим для применения при получении соосадка, содержащего никель, марганец и

кобальт, или который может по меньшей мере частично преодолеть или значительно смягчить по меньшей мере один из вышеупомянутых недостатков или предоставить потребителю эффективный или коммерческий выбор.

[0012] Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ получения соосадка, содержащего по меньшей мере два металла, выбранных из никеля, кобальта и марганца, включающий:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла; и

(ii) доведение pH исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, для соосаждения указанных по меньшей мере двух металлов из исходного раствора.

[0013] Следующие опции и варианты осуществления могут быть использованы в сочетании с первым аспектом по отдельности или в любой подходящей комбинации.

[0014] Водный исходный материал может содержать по меньшей мере одну примесь. Соответственно, на стадии доведения pH исходного раствора может быть получен супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь. Следовательно, в одном варианте осуществления первого аспекта предложен способ получения соосадка, где указанный соосадок содержит по меньшей мере два металла, выбранных из никеля, кобальта и марганца, причем способ включает:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь; и

(ii) доведение pH исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, чтобы обеспечить: (a) соосадок, содержащий указанные по меньшей мере два металла; и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

[0015] В одном варианте осуществления способ представляет собой способ получения соосадка, где указанный соосадок содержит по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, причем способ включает:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь, где указанная по меньшей мере одна примесь выбрана из группы, состоящей из: мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, ванадия, лантана, лантаноидов, актиния, актинидов, титана, скандия, железа, цинка, циркония, серебра, вольфрама, молибдена, платины, рубидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия и ниобия или их комбинации; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до менее 10, чтобы обеспечить: (а) соосадов, содержащий указанные по меньшей мере два металла; и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

[0016] В одном варианте осуществления рН исходного раствора доводят до значения от около 6,2 до 11, или от около 6,2 до менее 11, или от около 6,2 до 10, или от около 6,2 до менее 10, или от около 6,2 до 9,2, или от около 6,2 до 8,5, или от около 6,2 до 7,5.

[0017] В одном варианте осуществления общее количество по меньшей мере двух металлов (или общее количество никеля, кобальта и марганца) в водном растворе составляет менее 95 %, предпочтительно менее 90 %, или менее 85 %, или менее 80 %, или менее 75 %, или менее 70 %, или менее 65 %, или менее 60 %, или менее 55 %, или менее 50 % от общей массы водного раствора (в частности сухих твердых веществ в водном растворе). В одном варианте осуществления общее количество комплексов металлов, содержащих по меньшей мере два металла (или общее количество комплексов металлов, содержащих никель, кобальт и марганец) в водном растворе, составляет менее 95 %, предпочтительно менее 90 %, или менее 85 %, или менее 80 %, или менее 75 %, или менее 70 %, или менее 65 %, или менее 60 %, или менее 55 %, или менее 50 % от общей массы сухих твердых веществ в водном растворе. В данном контексте термин «комплексы металлов» может включать, например, сульфаты никеля, кобальта или марганца. В одном варианте осуществления общее количество по меньшей мере двух металлов (или общее количество никеля, кобальта и марганца) в водном растворе составляет более 1 млрд⁻¹, предпочтительно более 1 млн⁻¹, или более 10 млн⁻¹, или более 100 млн⁻¹, или более 1000 млн⁻¹, или более 2000 млн⁻¹, или более 5000 млн⁻¹, или более 10000 млн⁻¹, или более 20000 млн⁻¹, или более 50000 млн⁻¹ водного раствора.

[0018] В настоящем описании ссылка на «металл» или на конкретные металлы (например, никель, кобальт или марганец) не обязательно подразумевает, что они находятся в металлической (т.е. в степени окисления 0) форме. Такие ссылки включают все возможные степени окисления металла, включая соли металла, если из контекста не следует иное.

[0019] В данном контексте «по меньшей мере одна примесь» (которая может представлять собой «по меньшей мере одну примесь осаждения») не представляет собой никель, кобальт, марганец, воду, OH⁻, H⁺, H₃O⁺, сульфат или карбонат. Однако в одном варианте осуществления по меньшей мере одна примесь не представляет собой комплекс никеля, кобальта или марганца с анионом (таким как сульфат, карбонат или гидроксикарбонат). В одном варианте осуществления по меньшей мере одна примесь выбрана из группы, состоящей из мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция,

магния, хрома, меди, свинца, кремния, натрия, лития, калия, фосфора, тетрафторбората, гексафторфосфата, ванадия, лантана, аммония, сульфита, фтора, фторида, хлорида, титана, скандия, железа, цинка и циркония или их комбинации. В одном варианте осуществления по меньшей мере одна примесь выбрана из группы, состоящей из: мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, натрия, лития, калия, фосфора, тетрафторбората, гексафторфосфата, ванадия, лантана, лантаноидов, актиния, актинидов, титана, аммония, сульфита, фтора, фторида, хлорида, скандия, железа, цинка и циркония, серебра, вольфрама, ванадия, молибдена, платины, рублидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия, свинца, ниобия или их комбинации; в частности, мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, ванадия, лантана, лантаноидов, актиния, актинидов, титана, скандия, железа, цинка, циркония, серебра, вольфрама, молибдена, платины, рублидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия и ниобия или их комбинации. В одном варианте осуществления указанная по меньшей мере одна примесь содержит или представляет собой: (i) кальций и/или магний; (ii) щелочноземельный металл; (iii) металл или металлоидные соединения (не включая щелочные металлы); (iv) металл или металлоидные соединения, не включающие щелочные металлы или анионные соединения (такие как сульфат, сульфит, хлорид, фторид, нитрат и фосфат); или (v) металл или металлоидные соединения, не включающие анионные соединения (такие как сульфат, сульфит, хлорид, фторид, нитрат и фосфат).

[0020] В одном варианте осуществления по меньшей мере одна примесь представляет собой по меньшей мере две примеси, или по меньшей мере три примеси, или по меньшей мере четыре примеси, или по меньшей мере пять примесей, или по меньшей мере шесть примесей. Такие примеси могут быть такими, как описано в настоящем описании.

[0021] В одном варианте осуществления по меньшей мере 1 % указанной по меньшей мере одной примеси, или по меньшей мере 5 %, или по меньшей мере 10 %, или по меньшей мере 20 %, или по меньшей мере 30 %, или по меньшей мере 40 %, или по меньшей мере 50 % указанной по меньшей мере одной примеси, предпочтительно по меньшей мере 60 %, или по меньшей мере 65 %, или по меньшей мере 70 %, или по меньшей мере 75 %, или по меньшей мере 80 %, или по меньшей мере 85 %, или по меньшей мере 90 %, или по меньшей мере 95 %, или по меньшей мере 96 %, или по меньшей мере 97 %, или по меньшей мере 98 %, или по меньшей мере 99 % указанной по меньшей мере одной примеси в водном исходном растворе со стадии (i) или стадии (ii) может находиться в супернатанте после соосаждения, или в промывочном растворе после промывания соосадка, или в комбинации как супернатанта, так и промывочных растворов. По меньшей

мере одна примесь может представлять собой комбинацию примесей. Количество каждой примеси в водном исходном растворе, которое может перейти в супернатант, может быть различным для каждой примеси.

[0022] В одном варианте осуществления молярное соотношение (или массовое соотношение) в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к по меньшей мере одной примеси (или по меньшей мере одной примеси осаждения) (или молярное соотношение (или массовое соотношение) в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к общему количеству примесей) составляет менее 300000000:1, или менее 200000000:1, или менее 100000000:1, или менее 10000000:1, или менее 1000000:1, или менее 500000:1, или менее 250000:1, или менее 200000:1, или менее 100000:1, или менее 50000:1, или менее 10000:1, или менее 5000:1, или менее 1000:1, или менее 500:1, или менее 200:1, или менее 100:1, или менее 50:1, или менее 25:1, или менее 10:1, или менее 1:1, или менее 1:10. Молярное соотношение (или массовое соотношение) в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к по меньшей мере одной примеси (или молярное соотношение (или массовое соотношение) в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к общему количеству примесей) может составлять по меньшей мере около 2000000:1, или по меньшей мере около 1000000:1, или по меньшей мере около 100000:1, или по меньшей мере около 60000:1, или по меньшей мере около 30000:1, или по меньшей мере около 20000:1, или по меньшей мере около 10000:1, или по меньшей мере около 5000:1, или по меньшей мере около 1000:1, или по меньшей мере около 500:1, или по меньшей мере около 200:1, или по меньшей мере около 100:1, или по меньшей мере около 50:1, или по меньшей мере около 10:1. Это относится к сумме молярных количеств (или массовых количеств) по меньшей мере двух металлов, но может относиться к любой из по меньшей мере одной примеси или может относиться к сумме молярных количеств (или массовых количеств) всех таких примесей. По меньшей мере одна, необязательно более одной, возможно все из примесей могут быть выбраны из группы, состоящей из кальция, магния, лития, натрия, калия и аммония. В одном варианте осуществления по меньшей мере одна примесь в водном исходном материале выбрана из группы, состоящей из: кальция, магния, железа, алюминия, меди, цинка, свинца, серы, натрия, калия, аммония и лития.

[0023] Следует понимать, что ссылка в настоящем документе на металл не означает, что металл находится в степени окисления 0, если из контекста не следует иное. Например, ссылка на никель может, в зависимости от контекста, относиться к любому или ко всем из Ni(0), Ni(II) и Ni(III). В одном варианте осуществления по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, представляют собой весь никель, кобальт и марганец. Никель, кобальт и марганец могут находиться в любой подходящей степени

окисления. В одном варианте осуществления по меньшей мере два металла выбраны из Ni(II), Co(II) и Mn(II).

[0024] В некоторых вариантах осуществления исходный раствор со стадии (i) может иметь pH менее 7,0, или менее 6,75, или менее 6,5, или менее 6,25, или менее 6,2, или менее 6,0, или менее 5,75, 5,50, 5,25, 5,0, 4,75, 4,50, 4,25, 4,0, 3,75, 3,50, 3,25, 3,0, 2,75, 2,50 или 2,0. Исходный раствор со стадии (i) может иметь pH более 2,0 или более 2,25, 2,50, 2,75, 3,0, 3,25, 3,50, 3,75, 4,0, 4,25, 4,50, 4,75, 5,0, 5,25, 5,50, 5,75, 6,0 или 6,2. В некоторых вариантах осуществления исходный раствор со стадии (i) может иметь pH от 1,0 до 4,0, от 2,0 до 4,0, от 4,0 до 6,0, от 2,0 до 3,0, от 3,0 до 4,0, от 4,0 до 5,0 или от 5,0 до 6,0, или от 6,0 до 7,0. В некоторых вариантах осуществления исходный раствор со стадии (i) может иметь pH от 1,0 до 1,5, от 1,5 до 2,0, от 2,0 до 2,5, от 2,5 до 3,0, от 3,0 до 3,5, от 3,5 до 4,0, от 4,0 до 4,5, от 4,5 до 5,0, от 5,0 до 5,5 или от 5,5 до 6,0, или от 6,0 до 6,5, или от 6,5 до 7,0. Значение pH исходного раствора со стадии (i) может составлять от около 2,5 до 3,5. Оно может представлять собой около 3,0.

[0025] Водный исходный раствор может представлять собой продукт выщелачивания, содержащий по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца. Стадия (i) может включать получение исходного раствора. Она может включать получение продукта выщелачивания способом, описанным в настоящем описании. В одном варианте осуществления исходный раствор может представлять собой продукт выщелачивания, или продукт выщелачивания может быть использован для обеспечения водного исходного раствора. В этом варианте осуществления термин «используемый для обеспечения водного исходного раствора» может означать, что продукт выщелачивания используется непосредственно в качестве водного исходного раствора, или это может означать, что продукт выщелачивания дополнительно перерабатывается или обрабатывается, и впоследствии переработанный или обработанный раствор представляет собой водный исходный раствор со стадии (i).

[0026] Соответственно, в варианте осуществления настоящего изобретения перед стадией (i) способ может включать (или стадия (i) может включать) следующие стадии:

А. обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере один металл, выбранный из никеля, кобальта и марганца, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей

мере одного металла в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере одного металла в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере одного металла в форме их сульфида;

В. обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанный по меньшей мере один металл, где рН водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет рН от около -1 до около 7 (или от около -1 до около 6; или от около 1 до около 7, или от около 1 до около 6), и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере один металл в степени окисления 2.

[0027] В этом варианте осуществления фразу «имеет большее количество» (например, во фразе «окисленное сырье имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2») следует понимать как «имеет большую молярную концентрацию». Термин «по существу весь» может относиться к по меньшей мере 90 %, или по меньшей мере 95 %, или по меньшей мере 99 %, или по меньшей мере 99,5 %, или по меньшей мере 99 %, каждый из которых основывается на молях. Различные опции и варианты осуществления, описанные ниже, могут быть использованы по отдельности или в любой подходящей комбинации.

[0028] В одном варианте осуществления по меньшей мере один металл может представлять собой по меньшей мере два металла.

[0029] В одном варианте осуществления стадия (i) включает:

обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере два металла, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей

мере двух металлов в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанные по меньшей мере два металла, где pH водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет pH от около -1 до около 6 (или от около 1 до около 6), и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере два металла в степени окисления 2,

чтобы обеспечить водный исходный раствор, причем указанный водный исходный раствор представляет собой продукт выщелачивания.

[0030] Примеры окисленных исходных материалов, как определено выше, могут включать смеси Ni(II), Co(III) и Mn(0) в молярном соотношении 5:2:1, или Ni(III), Co(II) и Mn(III) в соотношении 2:1:1, или Ni(II) и Mn(III) в любом соотношении без Co. Примеры восстановленного исходного материала, как определено выше, могут включать смеси Ni(II), Co(II) и Mn(II)S в любом соотношении или Ni(0), Mn(II) и Co(II) в молярном соотношении 5:2:1. Следует отметить, что в настоящем описании степень окисления (II) может называться степенью окисления 2 или +2, и они используются взаимозаменяемо. В одном варианте осуществления продукт выщелачивания содержит Co(II), Mn(II) и Ni(II).

[0031] В одном варианте осуществления никелевая, кобальтовая и/или марганцевая латеритная руда обычно считается окисленным исходным материалом. В другом варианте осуществления смешанный гидроксидный осадок, смешанный карбонатный осадок или оксид или карбонат никеля, кобальта и/или марганца, как правило, считаются окисленным исходным материалом или неокисленным исходным материалом. В одном варианте осуществления никелевые и/или кобальтовые сульфидные руды или концентраты, как правило, считаются восстановленным исходным материалом. В другом варианте

осуществления смешанный сульфидный осадок обычно считается восстановленным исходным материалом. В другом варианте осуществления ферроникелевые, никелевые чугуны и никелевые, кобальтовые и/или марганцевые металлические сплавы, как правило, считаются восстановленным исходным материалом. В дополнительном варианте осуществления переработанный материал из литий-ионного аккумулятора обычно считается окисленным исходным материалом.

[0032] В одном варианте осуществления смесь содержит никель, кобальт и марганец, в результате чего водный раствор содержит никель, кобальт и марганец. В другом варианте осуществления один из этих металлов не присутствует в смеси, в результате чего водный раствор содержит два из никеля, кобальта и марганца, и не содержит другой из них.

[0033] В одном варианте осуществления исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, и реагент содержит восстанавливающий агент. В другом варианте осуществления исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, и реагент содержит окисляющий агент. В дополнительном варианте осуществления исходная смесь представляет собой неокисленный исходный материал, и восстанавливающий или окисляющий агент не используется.

[0034] Ранее опубликованные способы используют 4 М раствор серной кислоты для стадии выщелачивания, который представляет собой очень сильную кислоту с рН ниже 0. Это чрезвычайно коррозионная кислота, и которая может привести к значительному растворению примесных элементов, включая железо, алюминий и медь. Если растворяются такие элементы, как железо и алюминий, это потребляет больше кислоты на стадии выщелачивания, и их отделение и/или удаление при осаждении или на других стадиях отделения и/или удаления примеси будет потреблять больше основания или других реагентов.

[0035] Напротив, стадия выщелачивания, описанная выше, включает обработку смеси в водном растворе при рН от около 1 до около 7 или от около 1 до около 6 (раствор серной кислоты с рН 1 эквивалентен около 0,05 М серной кислоте). При этом менее кислотное значение рН растворения железа, алюминия и в меньшей степени меди будет менее благоприятным. И наоборот, никель, кобальт и марганец растворимы при рН ниже около 6, когда они находятся в степени окисления +2. Использование этой стадии обеспечивает неожиданно эффективный и экономичный способ получения раствора, подходящего для соосаждения по меньшей мере двух из Ni, Mn и Co с улучшенной чистотой по сравнению с подходами предшествующего уровня техники, в которых используются более кислые условия. Следует отметить, что специалист в данной области техники может легко определить с помощью обычного эксперимента и/или теории

количество и концентрацию конкретной кислоты, необходимые для достижения целевого рН.

[0036] Смесь может представлять собой твердую смесь. Это может быть смесь, в которой по меньшей мере часть никеля, марганца и кобальта находится в твердой форме (например, суспензия). В одном варианте осуществления смесь представляет собой смешанный гидроксидный осадок (или «МНР»). МНР представляет собой твердый смешанный осадок гидроксида никеля-кобальта, который является известным промежуточным продуктом при промышленной переработке никельсодержащих руд. МНР может быть получен из никелевой сульфидной руды или никелевой латеритной руды. Такой МНР может обеспечивать окисленный исходный материал. Это связано с тем, что по меньшей мере небольшая часть марганца и кобальта в МНР может находиться в окисленной форме. МНР может быть получен в результате процесса переработки неочищенного сырья или любого водного раствора, содержащего никель и кобальт.

[0037] В одном варианте осуществления смесь представляет собой продукт (обычно твердый остаток), полученный в процессе селективного кислотного выщелачивания (SAL), описанного в PCT/AU2012/000058, в котором рН и количество окисляющего агента регулируют для селективного растворения по меньшей мере части никеля в растворе. В этом процессе количество окисляющего агента обычно такое, чтобы окислить по меньшей мере часть кобальта и/или марганца до Со(III). Следовательно, использование этого способа обычно обеспечивает окисленный исходный материал. В процессе SAL используется МНР, как обсуждалось выше.

[0038] Следовательно, в одном варианте осуществления, перед обработкой, способ включает стадии:

(a) приведения МНР, содержащего по меньшей мере два металла, в контакт с кислым раствором (который может содержать окисляющий агент) при рН для обеспечения стабилизации одного из указанных металлов (в частности, кобальта) в твердой фазе и растворения другого из указанных металлов в кислом растворе; и

(b) отделение твердой фазы от кислого раствора, где твердая фаза содержит по меньшей мере два металла, где указанная твердая фаза образует по меньшей мере часть исходной смеси.

[0039] В конкретной форме этого варианта осуществления указанные стадии включают:

(a) приведение МНР, содержащего по меньшей мере никель и кобальт, и, необязательно, также марганец, в контакт с кислым раствором (который может содержать окисляющий агент) при рН для обеспечения стабилизации кобальта в твердой фазе и

растворения никеля в кислом растворе; и

(b) отделение твердой фазы от кислого раствора, где твердая фаза содержит по меньшей мере два металла, один из которых представляет собой кобальт, где указанная твердая фаза образует по меньшей мере часть исходной смеси.

В этом варианте осуществления твердая фаза, содержащая указанные по меньшей мере два металла, может представлять собой исходную смесь.

[0040] В одном варианте осуществления МНР промывают перед стадией (a). МНР может быть обработан окисляющим агентом на стадии промывки.

[0041] В одном варианте осуществления исходная смесь содержит кобальт и никель, и стадия А включает стадии:

(a) приведение смешанного гидроксидного осадка и/или смешанного карбонатного осадка, содержащего по меньшей мере кобальт и никель, в контакт с кислым раствором, содержащим окисляющий агент, при рН для обеспечения стабилизации кобальта в твердой фазе и растворения никеля в кислом растворе; и

(b) отделение твердой фазы от кислого раствора, где твердая фаза содержит по меньшей мере два металла, один из которых представляет собой кобальт, где указанная твердая фаза образует по меньшей мере часть исходной смеси.

[0042] В одном варианте осуществления кобальт стабилизирован в твердой фазе в форме Со(III). В одном варианте осуществления марганец стабилизирован в твердой фазе со стадии (a) в форме Mn(III).

[0043] Значение рН кислого раствора на стадии (a), или водного раствора, или продукта выщелачивания может составлять от около 1 до около 6 или от около 2 до 6, от 2 до 5, от 2 до 4,2, до 3, от 3 до 5, от 3 до 6, от 4 до 6 или от 4 до 5, например, около 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5 или 6. Значение рН на стадии (a) может быть конечным рН в конце стадии (a). Значение рН на стадии (a) может представлять собой значение рН на протяжении всей стадии (a).

[0044] Окисляющий агент на стадии (a) или на стадии В может быть выбран из группы, состоящей из персульфатов, пероксидов, перманганатов, перхлоратов, озона, смесей, содержащих кислород и диоксид серы, оксидов и хлора; например, персульфата натрия или калия, перманганата натрия или калия, озона, пероксида магния или водорода, газообразного хлора или перхлората натрия или калия. Он может представлять собой персульфат или перманганат. Он может представлять собой персульфат натрия или калия, пероксигидрогендисульфат натрия или калия или перманганат натрия или калия.

[0045] В одном варианте осуществления на стадии (a) добавляют от около 70 до около 500 % стехиометрических эквивалентов окисляющего агента относительно

объединенного количества молей металлов, стабилизированных в твердой фазе, например, кобальта и марганца; например, от около 80 до 400 %; от 80 до 200 % или от 100 до 150 %, например, около 70, 80, 90, 100, 110, 120, 125, 130, 140, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 или 500 %.

[0046] Температура на стадии (a) может быть больше, чем около 20 °C, но меньше, чем около 120 °C, или больше, чем около 50 °C, но меньше, чем около 100 °C, или от около 60 до около 90 °C. Она может быть около 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 105, 110 или 115 °C.

[0047] На стадии (b) стадия отделения может представлять собой стадию фильтрации.

[0048] В одном варианте осуществления способ может включать стадию удаления примесей из исходной смеси, которая содержит по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, перед указанной обработкой. Способ может включать приведение смеси (или предшественника), содержащей указанный по меньшей мере один металл (или указанные по меньшей мере два металла), в контакт со слабым кислотным раствором выщелачивания (который может обеспечивать по меньшей мере часть исходной смеси). Слабый кислотный раствор выщелачивания может находиться в концентрации от около 0,005 до около 0,5 М кислоты или от около 0,01 до 0,3 М, от 0,01 до 0,1 М, от 0,02 до 0,08 М, от 0,03 до 0,07 М, от 0,04 до 0,06 М или от 0,05 до 0,1 М кислоты, например, около 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 или 0,5 М кислоты. Кислота в слабом кислотном растворе выщелачивания может представлять собой неорганическую кислоту или органическую кислоту. Неорганическая кислота может быть выбрана из группы, состоящей из серной кислоты, соляной и азотной кислоты. Органическая кислота может быть выбрана из уксусной или муравьиной кислоты. Другие кислоты также могут быть подходящими. Кислота в слабом кислотном растворе выщелачивания может представлять собой серную кислоту.

[0049] Стадия (a) может быть выполнена при любом подходящем давлении, обычно атмосферном давлении. На стадии (a) может быть получена суспензия. Суспензия может содержать от около 1 мас.% твердых веществ до около 40 мас.% твердых веществ, или от около 5 мас.% твердых веществ до около 40 мас.% твердых веществ, или от около 10 мас.% твердых веществ до около 30 мас.% твердых веществ, например, около 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 или 40 мас.% твердых веществ.

[0050] После стадии (a) твердые вещества могут быть отделены от жидкости, например, фильтрованием. Твердые вещества могут быть использованы в качестве исходной смеси на стадии В. Стадия (a) может быть пригодной для удаления и/или

отделения примесей, выбранных из группы, состоящей из одного или более из кальция, магния и цинка. Она может дополнительно или альтернативно удалять и/или отделять другие примеси.

[0051] В другом варианте осуществления исходная смесь представляет собой продукт, происходящий из или полученный из литий-ионного аккумулятора, в частности, из материала катода и литий-ионного аккумулятора. Она может быть получена из переработанных NMC материалов. Она может содержать объединенное количество никеля, кобальта и марганца более чем около 1 мас.% в пересчете на сухое вещество или более чем около 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 или 60 мас.%. Она может содержать никель в количестве более чем около 0,1 мас.% в пересчете на сухое вещество или более чем около 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 или 35 мас.%. Она может содержать кобальт в количестве более чем около 0,1 мас.% в пересчете на сухое вещество или более чем около 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 или 10 мас.%. Она может содержать марганец в количестве более чем около 0,1 мас.% в пересчете на сухое вещество или более чем около 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10 или 15 мас.%.

[0052] Следовательно, в другом варианте осуществления перед указанной обработкой способ может включать стадии отделения материала катода от разряженного литий-ионного аккумулятора. Стадия отделения может включать измельчение или дробление аккумулятора. Стадия отделения может включать снятие оболочки литий-ионного аккумулятора. Стадия отделения может включать разделение оболочки, электролита, анода и катода. Отделенный материал катода может образовывать смесь, подлежащую обработке, или смесь, подлежащая обработке, может быть получена из отделенного материала катода в способе по первому аспекту.

[0053] При изготовлении материала катода, катод прокаливают, что приводит к окислению никеля, кобальта и марганца. Следовательно, как только катод используется и перерабатывается, отработанный материал катода находится в очень похожем химическом состоянии с остатком процесса SAL. Следовательно, отработанный материал катода может быть использован в способе по первому аспекту настоящего изобретения.

[0054] В одном варианте осуществления смесь, подлежащая обработке, может представлять собой продукт (в частности, твердый остаток), полученный в процессе селективного кислотного выщелачивания (SAL), описанного в PCT/AU2012/000058 (как описано выше); продукт из переработанного литий-ионного аккумулятора; продукт из переработанных NMC материалов или их комбинацию.

[0055] В одном варианте осуществления исходный материал представляет собой смесь. В другом варианте осуществления он представляет собой фильтрационный осадок,

например влажный фильтрационный осадок. В другом варианте осуществления он представляет собой суспензию. Суспензия может содержать от около 1 мас.% твердых веществ до около 40 мас.% твердых веществ, или от 5 мас.% твердых веществ до около 40 мас.% твердых веществ, или от около 10 мас.% твердых веществ до около 30 мас.% твердых веществ, например, около 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 или 40 мас.% твердых веществ.

[0056] В способе вышеуказанного варианта осуществления со стадиями А и В по меньшей мере часть по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов), выбранного из никеля, кобальта и/или марганца, в исходной смеси может находиться в окисленном состоянии, то есть в степени окисления более 2. Как обсуждалось выше, большая часть никеля, марганца и кобальта, которая присутствует в твердом остатке, полученном в процессе SAL, может находиться в окисленном состоянии. Из-за плохой растворимости, связанной с этими окисленными металлическими компонентами, растворимость этих металлов в водном растворе при рН от около 1 до около 6 может быть значительно улучшена путем обработки восстанавливающим агентом. Кобальт, марганец и никель, которые таким образом были восстановлены до степени окисления 2, могут быть селективно растворены в водном растворе относительно одной или более примесей (или примесей выщелачивания) в растворе.

[0057] В одном варианте осуществления по меньшей мере около 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % или 60 % по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов), выбранного из кобальта, марганца и никеля, в исходной смеси, которую обрабатывают, находится в окисленном состоянии.

[0058] Окисленные формы кобальта могут включать Со(III) и/или Со(IV); предпочтительно Со(III). Окисленные формы марганца могут включать один или более из Mn(III), Mn(IV) и Mn(V); обычно Mn(III). Окисленные формы никеля могут включать Ni(III) и/или Ni(IV), обычно Ni(III). Смесь также может содержать значительное количество кобальта, марганца и/или никеля в требуемой степени (II).

[0059] Однако профили растворимости некоторых основных примесей выщелачивания в твердом остатке, в частности железа (Fe), алюминия (Al) и в меньшей степени меди (Cu), в некоторой степени перекрываются с профилями растворимости требуемых компонентов никеля, марганца и кобальта. Например, требуемые степени окисления +2 никеля, марганца, кобальта и железа (Fe(II)) являются относительно растворимыми в диапазоне рН от около 3 до около 7, в то время как окисленные формы этих металлов только начинают становиться в значительной степени растворимыми в водном растворе при рН ниже около 3. В случае алюминия и меди, хотя ни одна из этих примесей выщелачивания не обладает таким же поведением окисления/восстановления, как

никель, марганец и кобальт, они в значительной степени растворимы в водном растворе при рН ниже около 3 и около 4, соответственно.

[0060] В одном варианте осуществления исходная смесь может содержать одну или более примесей выщелачивания. Одна или более примесей выщелачивания могут быть выбраны из группы, состоящей из: железа, алюминия, меди, бария, кадмия, кальция, углерода, хрома, свинца, лития, магния, калия, фторида, фосфора, натрия, кремния, скандия, серы, титана, цинка, мышьяка и циркония.

[0061] Следует понимать, что в большинстве случаев типы и количества этих примесей выщелачивания будут в значительной степени зависеть от того, какой обработке подвергся твердый остаток до осуществления способа, и какой материал был использован в качестве исходного материала. Например, если твердый остаток был получен непосредственно из процесса SAL, то остаток, вероятно, будет содержать значительно больше железа (Fe) и алюминия (Al), чем если бы остаток был получен непосредственно из самого активного материала катода (CAM), особенно если CAM был частично обработан сначала с помощью процесса переработки.

[0062] В одном варианте осуществления водный раствор, используемый при обработке, содержит выщелачивающий агент. Выщелачивающий агент может представлять собой кислоту. Кислота может быть использована для обеспечения рН от около 1 до около 7 или от около 1 до около 6. Выщелачивающий агент может представлять собой неорганическую кислоту или органическую кислоту. Неорганическая кислота может быть выбрана из группы, состоящей из серной кислоты, соляной и азотной кислоты. Органическая кислота может быть выбрана из уксусной или муравьиной кислоты. Другие кислоты также могут быть подходящими. Выщелачивающий агент может представлять собой серную кислоту.

[0063] Водный раствор может иметь рН (или может быть таким, что продукт выщелачивания имеет рН) менее 7,0 или менее 6,75, 6,50, 6,25, 6,0, 5,75, 5,50, 5,25, 5,0, 4,75, 4,50, 4,25, 4,0, 3,75, 3,50, 3,25, 3,0, 2,75, 2,50 или 2,0. Водный раствор может иметь рН (или может быть таким, что продукт выщелачивания имеет рН) более 2,0 или более 2,25, 2,50, 2,75, 3,0, 3,25, 3,50, 3,75, 4,0, 4,25, 4,50, 4,75, 5,0, 5,25, 5,50 или 5,75. В некоторых вариантах осуществления водный раствор может иметь рН (или может быть таким, что продукт выщелачивания имеет рН) от 1,0 до 4,0, от 2,0 до 4,0, от 4,0 до 6,0, от 2,0 до 3,0, от 3,0 до 4,0, от 4,0 до 5,0 или от 5,0 до 6,0, или от 6,0 до 7,0. В некоторых вариантах осуществления водный раствор может иметь рН (или может быть таким, что продукт выщелачивания имеет рН) от 1,0 до 1,5, от 1,5 до 2,0, от 2,0 до 2,5, от 2,5 до 3,0, от 3,0 до 3,5, от 3,5 до 4,0, от 4,0 до 4,5, от 4,5 до 5,0, от 5,0 до 5,5 или от 5,5 до 6,0, или от 6,0 до 6,5, или от 6,5 до 7,0.

Значение pH водного раствора может составлять от около 2,5 до 3,5. Оно может быть около 3,0. Авторы изобретения обнаружили, что если pH ниже 1, то большее количество примесей выщелачивания растворяют в водном растворе. Однако, если pH выше 6 или 7, то способность водного раствора растворять требуемые формы со степенью окисления +2 никеля, кобальта и марганца снижается. Значение pH на стадии В может быть конечным pH раствора в конце стадии, то есть pH продукта выщелачивания в конце стадии В. Значение pH на стадии В может быть pH на протяжении всей стадии.

[0064] В одном варианте осуществления способ может включать стадию добавления выщелачивающего агента к водному раствору. В другом варианте осуществления он может включать стадию регулирования pH водного раствора. В одном варианте осуществления pH водного раствора можно контролировать путем добавления кислотного выщелачивающего агента, как определено выше. В другом варианте осуществления pH водного раствора можно контролировать путем добавления основания. Примеры оснований могут включать щелочной или щелочноземельный гидроксид, такой как гидроксид натрия. Однако основание может представлять собой материал, содержащий никель, кобальт или марганец, такой как свежее твердое вещество (такое как смесь, подлежащая обработке, или осадок никеля, кобальта и марганца, например, гидроксидный осадок) или гидроксидные соединения, или карбонатные соединения, или гидроксилкарбонатные соединения. Преимущество использования материала, содержащего никель, кобальт или марганец, особенно материала, содержащего никель, кобальт или марганец, который содержит по меньшей мере окисленную часть, заключается в том, что добавление этого материала также потребляет оставшийся восстанавливающий агент в растворе и превращает условия в окисляющие для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , поскольку Fe^{3+} выпадает в осадок более эффективно, чем Ni или Co.

[0065] В одном варианте осуществления выщелачивающий агент добавляют к водному раствору (или «выщелачивающему раствору») с контролируемой скоростью. В одном варианте осуществления выщелачивающий агент может быть добавлен постепенно до тех пор, пока раствор не достигнет требуемого конечного pH (требуемый конечный pH может быть таким, как описано для pH водного раствора выше). В другом варианте осуществления весь выщелачивающий агент может быть добавлен к водному раствору за одну стадию. В другом варианте осуществления выщелачивающий агент может быть добавлен постепенно в процессе обработки (т.е. в течение заданного времени, обсуждаемого в другом месте настоящего документа). В некоторых вариантах осуществления реагент объединяют с водным раствором, а затем добавляют к исходной смеси. В других вариантах осуществления водный раствор добавляют к исходной смеси для

достижения требуемого рН, а затем добавляют реагент. В другом варианте осуществления реагент объединяют с водным раствором после того, как водный раствор объединяют с исходной смесью.

[0066] Выщелачивающий агент может быть добавлен к водному раствору в соотношении от около 10000 до около 20000 моль выщелачивающего агента на тонну смеси, содержащей никель, кобальт и марганец; например, в соотношении от около 12000 до около 17000 моль выщелачивающего агента на тонну смеси, содержащей никель, кобальт и марганец; или в соотношении от 14000 до 14500 моль выщелачивающего агента на тонну смеси, содержащей никель, кобальт и марганец. Серная кислота может быть добавлена к водному раствору в соотношении от около 1,0 до около 2,0 т H_2SO_4 на тонну смеси, содержащей никель, кобальт и марганец; или в соотношении от около 1,2 до около 1,7 т H_2SO_4 на тонну смеси, содержащей никель, кобальт и марганец; или в соотношении около 1,4 т H_2SO_4 на тонну смеси, содержащей никель, кобальт и марганец.

[0067] Восстанавливающий агент может быть выбран из группы, состоящей из газообразного водорода, газообразного SO_2 , сульфита (такого как метабисульфит натрия), органических кислот, сульфида (такого как сульфид никеля, натрия, калия, кобальта или марганца или гидросульфид натрия, калия, кобальта или марганца) и пероксида водорода или их комбинации. Он может представлять собой газообразный SO_2 или метабисульфит натрия или их комбинацию. Он может представлять собой газообразный SO_2 . Может быть использована комбинация восстанавливающих агентов. В одном варианте осуществления восстанавливающий агент может быть выбран из группы, состоящей из газообразного водорода и газообразного SO_2 . Предпочтительно, газообразный водород и газообразный SO_2 являются достаточно сильными для восстановления кобальта, марганца и никеля и не вносят никаких дополнительных примесей в раствор выщелачивания. При выборе подходящего восстанавливающего агента предпочтительно выбирать агенты, которые либо не будут вводить примеси в раствор, либо, в качестве альтернативы, будут вводить только примеси, которые могут быть легко удалены и/или отделены. В одном варианте осуществления восстанавливающий агент представляет собой газообразный SO_2 . Присутствие газообразного SO_2 в растворе также может приводить к образованию кислоты *in situ* (например, в результате реакции с раствором или окисленным материалом). В одном варианте осуществления восстанавливающий агент представляет собой газ при атмосферном давлении и температуре. В другом варианте осуществления восстанавливающий агент представляет собой жидкость при атмосферном давлении и температуре. В дополнительном варианте осуществления восстанавливающий агент представляет собой твердое вещество при атмосферном давлении и температуре.

[0068] Водный раствор и, при использовании, реагент могут быть независимо добавлены в течение периода от около 0,25 до около 5 часов или от около 0,25 до 1, от 0,25 до 0,5, от 0,5 до 1, от 0,5 до 2, от 1 до 4, от 1 до 3, от 1 до 2, от 2 до 5, от 3 до 5 или от 3 до 4 часов, например, около 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 часов, хотя в некоторых случаях один или оба из них могут быть добавлены в течение более 5 часов. Они могут быть добавлены независимо или могут быть добавлены вместе. Они могут быть добавлены одновременно, или они могут быть добавлены последовательно, или (если добавлены периодически или полунепрерывно) могут быть добавлены чередующимся образом. Каждый, независимо, может быть добавлен периодически или непрерывно или может быть добавлен полунепрерывно (т.е. непрерывно, но с периодами без добавления). Реагент может быть добавлен в стехиометрическом соотношении от около 70 до около 500 % относительно двух или металлов, которые должны быть окислены или восстановлены, или от около 100 до 500, от 200 до 500, от 300 до 500, от 100 до 300, от 70 до 200, от 70 до 100 или от 70 до 150 %, например, около 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 или 500 %, хотя соотношения за пределами этих диапазонов также могут быть подходящими в некоторых случаях.

[0069] В одном варианте осуществления восстанавливающий агент не представляет собой пероксид водорода. Процессы, описанные ранее, в которых используется пероксид водорода, могут окислять любое присутствующее железо и восстанавливать никель, кобальт и марганец в переработанном материале катода. В этих процессах используется объемное количество пероксида водорода (пероксид водорода является относительно слабым восстанавливающим агентом для никеля, кобальта и марганца), что означает, что реакция восстановления практически не контролируется. Кроме того, пероксид водорода является относительно дорогим реагентом и требует добавления дополнительной кислоты, и пероксид водорода также приводит к значительному разбавлению из-за связанной воды.

[0070] Авторы изобретения преимущественно обнаружили, что для селективного растворения окисленных форм никеля, марганца и кобальта относительно различных примесей выщелачивания в смеси необходимо преобразовать эти окисленные формы никеля, марганца и кобальта в смеси в требуемые формы со степенью окисления +2, чтобы сделать их растворимыми при рН от около 1 до около 6.

[0071] В одном варианте осуществления способ может включать стадию добавления восстанавливающего агента к водному раствору. В другом варианте осуществления он может включать стадию контроля добавления восстанавливающего агента к водному раствору. Добавление восстанавливающего агента к водному раствору можно контролировать таким образом, чтобы окисленные компоненты кобальта, марганца и/или

никеля были по существу восстановлены до требуемой степени окисления +2, при этом минимизируя восстановление основных примесей выщелачивания, таких как железо (Fe), которое имеет более широкий диапазон pH растворимости в восстановленной форме Fe(II). В одном варианте осуществления способ по первому аспекту может быть осуществлен в условиях, которые предпочтительно восстанавливают окисленный кобальт, марганец и/или никель по сравнению с примесями выщелачивания в смеси. Такие примеси выщелачивания могут представлять собой по меньшей мере одну из группы, состоящей из (предпочтительно все из группы, состоящей из): железа, алюминия, меди, железа, бария, кадмия, кальция, углерода, хрома, свинца, лития, магния, калия, фосфора, натрия, кремния, фтора, серы, титана, цинка и циркония; предпочтительно алюминия, бария, кадмия, углерода, хрома, меди, свинца, кремния, фтора, титана, цинка и циркония.

[0072] Авторы изобретения преимущественно обнаружили, что с точки зрения реакций восстановления первым должен восстанавливаться окисленный никель, за которым следует кобальт, затем марганец, затем железо. Следовательно, в одном варианте осуществления количество восстанавливающего агента, добавляемого в смесь, выбрано для восстановления окисленного никеля, кобальта и марганца, но таким образом, чтобы железо по существу не окислялось.

[0073] В одном варианте осуществления в водный раствор добавляют от около 0,5 до около 2 стехиометрических эквивалентов восстанавливающего агента относительно объединенного количества молей окисленного кобальта, окисленного марганца и окисленного никеля (некоторые из которых окисленных металлов могут отсутствовать); или от около 0,7 до 1,5, от 0,8 до 1,2 или от 0,9 до 1,1 стехиометрических эквивалентов. Можно добавить около 1 стехиометрического эквивалента или около 0,5, 0,75, 1,25, 1,5, 1,75, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 стехиометрических эквивалентов. Авторы изобретения преимущественно обнаружили, что одного эквивалента восстанавливающего агента обычно достаточно для восстановления одного эквивалента окисленных форм никеля, марганца или кобальта. Восстанавливающий агент может быть добавлен к водному раствору в соотношении от около 3000 до около 10000 моль восстанавливающего агента на тонну исходной смеси; или в соотношении от около 5000 до 8000 моль или от 6000 до 6500 моль восстанавливающего агента на тонну исходной смеси. SO₂ может быть добавлен к водному раствору в соотношении от около 0,2 до около 0,6 тонн SO₂ на тонну исходной смеси; или в соотношении от 0,3 до 0,5 тонн SO₂ на тонну исходной смеси; например, в соотношении около 0,3, 0,4 или 0,5 тонн SO₂ на тонну исходной смеси.

[0074] В одном варианте осуществления в водный раствор добавляют от около 0,5 до около 5 стехиометрических эквивалентов окисляющего агента относительно

объединенного количества молей восстановленного кобальта, восстановленного марганца и восстановленного никеля (некоторые из которых восстановленных металлов могут отсутствовать); или от около 0,5 до 2, от 0,7 до 1,5, от 0,8 до 1,2 или от 0,9 до 1,1 стехиометрических эквивалентов. Можно добавить около 1 стехиометрического эквивалента или около 0,5, 0,75, 1,25, 1,5, 1,75, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 или 5 стехиометрических эквивалентов. В одном варианте осуществления стадии В добавляют от около 70 до около 500 % стехиометрических эквивалентов окисляющего агента относительно объединенного количества молей восстановленного кобальта, восстановленного марганца и восстановленного никеля (некоторые из которых восстановленных металлов могут отсутствовать); например, от около 80 до 400 %; от 80 до 200 % или от 100 до 150 %, например, около 70, 80, 90, 100, 110, 120, 125, 130, 140, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 или 500 %.

[0075] В одном варианте осуществления реагент (особенно восстанавливающий агент) добавляют к водному раствору (или «раствору выщелачивания») с контролируемой скоростью. Реагент (особенно восстанавливающий агент) может быть добавлен с непрерывной скоростью в течение определенного времени. Подходящее время может составлять от около 15 минут до около 3 часов; или от около 30 минут до около 2 часов; или от около 30 минут до около 1 часа; или от около 1 до около 3 часов; или от около 1 до около 2 часов. Авторы изобретения обнаружили, что более медленная скорость добавления обычно обеспечивает большую селективность по сравнению с примесями выщелачивания, но более высокая скорость добавления обычно обеспечивает улучшенную пропускную способность.

[0076] В одном варианте осуществления обработку проводят в герметичной камере. Предпочтительно, использование герметичной камеры может контролировать потерю газа, обеспечивая больший контроль над реакцией восстановления или реакцией окисления (в зависимости от обстоятельств) и более медленное добавление восстанавливающего агента или окисляющего агента (особенно, когда восстанавливающий агент или окисляющий агент представляет собой газ). В одном варианте осуществления обработку проводят при атмосферном давлении. В другом варианте осуществления ее проводят при давлении от 0,9 до 2,0 атмосфер или от 1,0 до 1,5 атмосфер, например, при давлении около 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 или 1,5 атмосфер. Выполнение обработки при небольшом избыточном давлении может быть пригодным для ограничения избытка газа.

[0077] Авторы изобретения обнаружили, что по меньшей мере для некоторых реагентов (таких как некоторые восстанавливающие агенты) добавление реагента может влиять на pH водного раствора. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления

может потребоваться регулирование рН раствора, например, путем добавления кислоты или основания.

[0078] В некоторых вариантах осуществления при использовании восстанавливающего агента контроль рН и реакции восстановления обеспечивают селективное растворение никеля, кобальта и марганца при ограничении выщелачивания железа, алюминия и меди до около 40 мас.% или меньше каждого; или до около 30 мас.%, 20 мас.%, 15 мас.% или 12 мас.% или меньше каждого. Предпочтительно, при использовании этого способа значительные части некоторых примесей выщелачивания могут оставаться в твердой фазе.

[0079] В другом варианте осуществления при обработке получают продукт выщелачивания, содержащий растворенный никель, кобальт и марганец, и твердое вещество, содержащее по меньшей мере одно из группы, состоящей из (или все из группы, состоящей из): железа, алюминия, меди, бария, кадмия, кальция, углерода, хрома, свинца, лития, магния, калия, фосфора, натрия, кремния, фтора, серы, титана, цинка и циркония; или алюминия, бария, кадмия, углерода, хрома, меди, свинца, кремния, фтора, титана, цинка и циркония.

[0080] В одном варианте осуществления стадию В осуществляют при температуре, при которой водный раствор остается в жидком состоянии. В одном варианте осуществления ее проводят при температуре от около 0 до около 100 °С; или от около 10 до около 100 °С, или от около 20 до около 100 °С, или от около 40 до около 100 °С; более предпочтительно от около 50 до около 100 °С; или от около 60 до около 100 °С. В другом варианте осуществления ее проводят при температуре от около 60 до около 95 °С (или от около 60 до около 90 °С); или от около 70 до около 95 °С, или от около 75 до около 95 °С; или от около 80 до около 95 °С. В одном варианте осуществления ее проводят при температуре от около 0 до около 100 °С; или от около 10 до около 100 °С, или от около 20 до около 100 °С, или от около 30 до около 80 °С; или от около 40 до около 70 °С; или от около 45 до около 65 °С; или от около 45 до около 80 °С; или от около 50 до около 60 °С. Ее можно проводить при около 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 или 100 °С или при около 55 °С. Температура водного раствора может увеличиваться с течением времени, поскольку реакция/процесс обычно являются экзотермическими.

[0081] В одном варианте осуществления стадию В можно проводить при температуре от 80 до 81,0, от 81,0 до 82,0, от 82,0 до 83,0, от 83 до 84,0, от 84,0 до 85,0, от 85,0 до 86,0, от 86,0 до 87,0, от 87,0 до 88,0, от 88,0 до 89,0, от 89,0 до 90,0, от 90,0 до 91,0, от 91,0 до 92,0, от 92,0 до 93,0, от 93,0 до 94,0 или от 94,0 до 95,0 °С.

[0082] В одном варианте осуществления стадия В может быть выполнена в течение

заданного времени. Как указано выше, на время, необходимое для обработки из первого аспекта, могут влиять такие факторы, как температура, при которой проводится реакция, рН раствора и реагента. Однако в одном варианте осуществления обработку можно проводить в течение по меньшей мере около 10 минут, или по меньшей мере около 30 минут, или по меньшей мере около 1 часа, или по меньшей мере около 2 часов. В одном варианте осуществления ее можно проводить в течение от около 30 минут до около 6 часов или от около 30 минут до около 4 часов, от 1 до 4 часов, от 1 до 3 часов или от 2 до 3 часов, например, в течение около 2 часов или около 2,5 часов.

[0083] В одном варианте осуществления обработку проводят путем смешивания или перемешивания, например, путем перемешивания.

[0084] В одном варианте осуществления обработка может быть выполнена с использованием по меньшей мере одной камеры. По меньшей мере одна камера может представлять собой одну камеру или две камеры. Указанные камеры могут представлять собой смесительные камеры и могут быть выполнены с возможностью смешивания в них жидкости (которая может содержать захваченные твердые вещества). Указанные камеры можно встряхивать. Они могут включать мешалку.

[0085] Обработку можно проводить при любом подходящем соотношении жидкостей к твердым веществам. В одном варианте осуществления смесь твердого вещества и жидкости может содержать по меньшей мере около 1 % твердых веществ (по массе) или по меньшей мере около 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 10 %, 15 % или 20 % твердых веществ (по массе). В одном варианте осуществления смесь твердого вещества и жидкости может содержать от около 3 до около 25 % твердых веществ (по массе) или от около 4 до 20 %, от 1 до 10 %, от 3 до 7 % или от 4 до 6 % твердых веществ (по массе). В одном варианте осуществления исходная смесь и водный раствор вместе образуют суспензию.

[0086] Способ может включать стадию добавления реагента (такого как окисляющий агент или восстанавливающий агент) к водному раствору после объединения исходной смеси с водным раствором. Окисляющий агент может представлять собой смесь, содержащую по меньшей мере два из никеля, кобальта и марганца (т.е. исходный материал, подлежащий обработке). На этой стадии также может быть добавлена марганцевая, карбонатная или гидроксидная соль (обычно карбонатная или гидроксидная соль). Подходящая марганцевая соль может представлять собой $MnCO_3$. Подходящая карбонатная соль может быть выбрана из группы, состоящей из $MnCO_3$, $Ni(OH)(CO_3)_{0,5}$, $NiCO_3$, $CoCO_3$, $Co(OH)_2$, Na_2CO_3 и $CaCO_3$. Подходящая гидроксидная соль может быть выбрана из группы, состоящей из $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)(CO_3)_{0,5}$, $NaOH$ и $Ca(OH)_2$. Эта стадия может быть выполнена при любой подходящей температуре, как правило, как описано ранее для обработки. Эта

стадия может быть выполнена в течение любого периода времени, например, от около 30 минут до около 10 часов, или от около 3 до около 10 часов, или от около 4 до около 8 часов. На этой стадии можно избежать необходимости удаления или отделения примесей выщелачивания, таких как магний, натрий, кальций и цинк. На этой стадии может потребоваться любой восстанавливающий агент, оставшийся в растворе.

[0087] В одном варианте осуществления способ может включать добавление окисляющего агента и/или восстанавливающего агента для нейтрализации любого избытка восстанавливающего агента и/или окисляющего агента в растворе. В другом варианте осуществления способ может включать добавление основания к раствору для повышения pH, например, до pH выше стадии В, но ниже pH 7 (например, pH 6). Способ может включать стадию фильтрации раствора перед нейтрализацией избыточного восстанавливающего агента и/или окисляющего агента или повышением pH.

[0088] После обработки примеси (или «примеси выщелачивания») могут быть удалены и/или отделены от продукта выщелачивания любым подходящим способом. В этом контексте термин «примесь», или «примесь выщелачивания», или «примеси выщелачивания» относится к металлу, комплексу, соединению или элементу, который не является никелем, кобальтом, марганцем, водой, OH^- , H^+ , H_3O^+ , сульфатом или карбонатом. Соответствующая методика удаления примесей может быть выбрана специалистом в данной области техники на основании природы примесей. Например, по меньшей мере часть примесей выщелачивания может находиться в твердой форме. В одном из вариантов осуществления твердые примеси выщелачивания могут быть удалены и/или отделены от водного раствора с использованием по меньшей мере одного способа разделения, выбранного из группы, состоящей из декантации, фильтрации, цементации, центрифугирования и осаждения или комбинации любых двух или более из них. Иллюстративные твердые примеси выщелачивания могут включать по меньшей мере одну, выбранную из группы, состоящей из: железа, алюминия, меди, бария, кадмия, углерода, хрома, свинца, кремния, серы, титана, цинка и циркония.

[0089] Продукт выщелачивания может содержать по меньшей мере одну жидкую примесь выщелачивания. Иллюстративные жидкие примеси выщелачивания в продукте выщелачивания могут представлять собой по меньшей мере одну примесь, выбранную из группы, состоящей из: мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, натрия, лития, калия, фосфора, тетрафторбората, гексафторфосфата, ванадия, лантана, аммония, сульфита, фтора, фторида, хлорида, титана, скандия, железа, цинка и циркония, серебра, вольфрама, ванадия, молибдена, платины, рубидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия, свинца, ниобия или их комбинации;

в частности, мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, ванадия, лантана, титана, скандия, железа, цинка, циркония, серебра, вольфрама, молибдена, платины, рубидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия и ниобия или их комбинации.

[0090] В одном варианте осуществления массовое соотношение по меньшей мере один металл (выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта и марганца; в частности, по меньшей мере два металла или три металла): по меньшей мере одна жидкая примесь выщелачивания составляет менее 1:50 или менее 1:20, или менее 10:1, или менее 1:1, или менее 10:1, или менее 100:1, или менее 500:1, или менее 1000:1, или менее 5000:1, или менее 10000:1, или менее 50000:1, или менее 200000:1, или менее 500000:1 по массе.

[0091] В другом примере по меньшей мере часть примесей выщелачивания может находиться в жидкой (или растворенной) форме. В одном варианте осуществления жидкие (или растворенные) примеси выщелачивания могут быть удалены и/или отделены от водного раствора с использованием по меньшей мере одного способа разделения, выбранного из группы, состоящей из: ионного обмена, осаждения, абсорбции/адсорбции, электрохимического восстановления и дистилляции или комбинации любых двух или более из них, обычно ионного обмена, осаждения и адсорбции или их комбинации. В этом контексте термин «примесь» или «примесь выщелачивания» относится к металлу, который не является кобальтом, никелем или марганцем, но может также включать нежелательные неметаллы или полуметаллы. Иллюстративные жидкие примеси выщелачивания могут включать мышьяк, алюминий, барий, кадмий, углерод, кальций, магний, хром, медь, свинец, кремний, натрий, литий, калий, фосфор, тетрафторборат, гексафторфосфат, ванадий, лантан, аммоний, сульфит, фтор, фторид, хлорид, титан, железо, скандий, цинк и цирконий или их комбинацию.

[0092] В одном варианте осуществления концентрация жидких примесей выщелачивания щелочного металла (такого как Na, Li, K) (или по меньшей мере одного щелочного металла) в продукте выщелачивания составляет 100000 млн^{-1} или менее, или 80000 млн^{-1} или менее, или 60000 млн^{-1} или менее, или 50000 млн^{-1} или менее, или 40000 млн^{-1} или менее, или 30000 млн^{-1} или менее, или 20000 млн^{-1} или менее, или 15000 млн^{-1} или менее, или 10000 млн^{-1} или менее, или 7000 млн^{-1} или менее, или 5000 млн^{-1} или менее, или 4000 млн^{-1} или менее, или меньше чем 3000 млн^{-1} или менее, или 2500 млн^{-1} или менее, или 2000 млн^{-1} или менее. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания щелочным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочной металл) в продукте выщелачивания может быть больше, чем около 1:10,

или больше, чем около 1:5, или больше, чем около 1:1, или больше, чем около 5:1, или больше, чем около 10:1, или больше, чем около 20:1, или больше, чем около 50:1, или больше, чем около 80:1, или больше, чем около 100:1, или больше, чем около 120:1, или больше, чем около 150:1, или больше, чем около 180:1, или больше, чем около 200:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания щелочным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочной металл) в продукте выщелачивания может составлять менее чем около 1:1, или менее чем около 5:1, или менее чем около 10:1, или менее чем около 20:1, или менее чем около 50:1, или менее чем около 80:1, или менее чем около 100:1, или менее чем около 120:1, или менее чем около 150:1, или менее чем около 180:1, или менее чем около 200:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания щелочным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочной металл) в продукте выщелачивания может составлять от около 1:10 до 23000:1, или от около 1:10 до 100000000:1, или от около 1:10 до 300000000:1.

[0093] В одном варианте осуществления концентрация жидких примесей выщелачивания анионных соединений (таких как F^- и Cl^- (но исключая оксид, гидроксид, сульфат или карбонат) (или по меньшей мере одной жидкой примеси анионные соединения) в продукте выщелачивания составляет 100000 млн^{-1} или менее, или 80000 млн^{-1} или менее, или 60000 млн^{-1} или менее, или 50000 млн^{-1} или менее, или 40000 млн^{-1} или менее, или 30000 млн^{-1} или менее, или 20000 млн^{-1} или менее, или 10000 млн^{-1} или менее, или 5000 млн^{-1} или менее, или 4000 млн^{-1} или менее, предпочтительно 3000 млн^{-1} или менее, или 2500 млн^{-1} или менее, или 2000 млн^{-1} или менее. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания анионным соединениям (или по меньшей мере одной примеси анионным соединениям) в продукте выщелачивания может быть больше, чем около 1:10, или больше, чем около 1:5, или больше, чем около 1:1, или больше, чем около 5:1, или больше, чем около 10:1, или больше, чем около 20:1, или больше, чем около 50:1, или больше, чем около 80:1, или больше, чем около 100:1, или больше, чем около 120:1, или больше, чем около 150:1, или больше, чем около 180:1, или больше, чем около 200:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение (или массовое соотношение) по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания анионным соединениям (или по меньшей мере одной примеси анионным соединениям) в продукте выщелачивания может составлять менее чем около 5:1, или менее чем около 10:1, или менее чем около 20:1, или менее чем около 50:1,

или менее чем около 80:1, или менее чем около 100:1, или менее чем около 120:1, или менее чем около 150:1, или менее чем около 180:1, или менее чем около 200:1.

[0094] В другом варианте осуществления концентрация жидких примесей выщелачивания щелочноземельных металлов (таких как Ca и Mg) (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в продукте выщелачивания составляет менее 50000 млн⁻¹, или менее 40000 млн⁻¹, или менее 30000 млн⁻¹, или менее 20000 млн⁻¹, или менее 10000 млн⁻¹, или менее 5000 млн⁻¹, или менее 1000 млн⁻¹, или менее 800 млн⁻¹, или менее 600 млн⁻¹, или менее 500 млн⁻¹, или менее 400 млн⁻¹, или менее 300 млн⁻¹, или менее 250 млн⁻¹, или менее 200 млн⁻¹. В дополнительном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания щелочноземельным металлам (или по меньшей мере одной жидкой примеси щелочноземельный металл) в продукте выщелачивания составляет более чем около 500:1, или более чем около 1000:1, или более чем около 1500:1, или более чем около 2000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания щелочноземельным металлам (или по меньшей мере одной жидкой примеси щелочноземельный металл) в продукте выщелачивания составляет от около 300000000:1 до около 1:10; или более чем около 1:10, или более чем 1:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к жидким примесям выщелачивания щелочноземельным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в продукте выщелачивания может составлять менее чем 1:10, или менее чем 1:5, или менее чем 1:1, или менее чем около 5:1, или менее чем около 10:1, или менее чем около 20:1, или менее чем около 50:1, или менее чем около 80:1, или менее чем около 100:1, или менее чем около 120:1, или менее чем около 150:1, или менее чем около 180:1, или менее чем около 200:1.

[0095] В дополнительном варианте осуществления концентрация металлических и металлоидных жидких примесей выщелачивания (или по меньшей мере одной металлической или металлоидной примеси) в продукте выщелачивания составляет менее 250 млн⁻¹, предпочтительно менее 50 млн⁻¹. Иллюстративные металлические и металлоидные примеси выщелачивания могут быть выбраны из группы, состоящей из: железа, алюминия, меди, цинка, кадмия, хрома, кремния, свинца, скандия, циркония и титана. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к металлическим и металлоидным жидким примесям выщелачивания (или по меньшей мере одной металлической или металлоидной жидкой примеси выщелачивания) в продукте выщелачивания составляет менее 10000:1,

или менее 20000:1, или менее 40000:1, или менее 60000:1, или менее 80000:1, или менее 100000:1, или менее 500000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к примесям Fe в продукте выщелачивания составляет от около 300000000:1 до около 10000:1; или более чем около 10000:1, или более чем 12000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к примесям Fe в продукте выщелачивания составляет менее 10000:1, или менее 20000:1, или менее 100000:1, или менее 500000:1, или менее 1000000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к примесям Al в продукте выщелачивания составляет от около 300000000:1 до около 10000:1; или более чем около 10000:1, или более чем 12000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере одного металла (или по меньшей мере двух металлов) к примесям Al в продукте выщелачивания составляет менее 10000:1, или менее 20000:1, или менее 100000:1.

[0096] В варианте осуществления изобретения предложен способ получения соосадка, где указанный соосадок содержит по меньшей мере один металл, выбранный из никеля, кобальта и марганца, причем способ включает:

(i) обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере один металл и по меньшей мере одну примесь, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере одного металла в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере одного металла в форме их сульфида;

обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанный по меньшей мере один металл, где pH водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет pH от около 1 до около 7, и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере один металл в степени окисления 2,

для обеспечения водного исходного раствора, содержащего указанный по меньшей мере один металл, причем указанный водный исходный раствор представляет собой продукт выщелачивания; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно до значения от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, чтобы обеспечить: (а) осадок, содержащий указанный по меньшей мере один металл; и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

В этом варианте осуществления способ может дополнительно включать стадию смешивания по меньшей мере одного металла с водным исходным раствором, где по меньшей мере один металл выбран из никеля, кобальта и марганца, так что на стадии (ii) получают соосадок, содержащий по меньшей мере два металла (или содержащий три металла), выбранные из никеля, кобальта и марганца.

[0097] В одном варианте осуществления по меньшей мере 1 % указанной по меньшей мере одной примеси, или по меньшей мере 5 %, или по меньшей мере 10 %, или по меньшей мере 20 %, или по меньшей мере 30 %, или по меньшей мере 40 %, или по меньшей мере 50 % указанной по меньшей мере одной примеси, предпочтительно по меньшей мере 60 %, или по меньшей мере 65 %, или по меньшей мере 70 %, или по меньшей мере 75 %, или по меньшей мере 80 %, или по меньшей мере 85 %, или по меньшей мере 90 %, или по меньшей мере 95 %, или по меньшей мере 96 %, или по меньшей мере 97 %, или по меньшей мере 98 %, или по меньшей мере 99 % указанной по меньшей мере одной примеси в исходном растворе со стадии (ii) может находиться в супернатанте после соосаждения, или в промывочном растворе после промывания соосадка, или в комбинации как супернатанта, так и промывочных растворов. По меньшей мере одна примесь также может представлять собой множество примесей. Количество каждой примеси в водном исходном растворе, которое может находиться в супернатанте или промывочном растворе, или в обоих, может быть различным для каждой примеси.

[0098] В варианте осуществления изобретения предложен способ получения соосадка, содержащего по меньшей мере два металла, выбранных из никеля, кобальта и

марганца, включающий:

(i) обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере два металла, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

и

неокисленный исходный материал содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанные по меньшей мере два металла, где рН водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет рН от около 1 до около 7, и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере два металла в степени окисления 2,

для обеспечения водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла, причем указанный водный исходный раствор представляет собой продукт выщелачивания; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, для соосаждения указанных по меньшей мере двух металлов из исходного раствора.

[0099] В одном варианте осуществления по меньшей мере одну примесь в соосадке можно контролировать путем селективного осаждения. Может быть менее 100 %, или менее 90 %, или менее 80 %, или менее 70 %, или менее 50 %, или менее 30 %, или менее

10 %, или менее 5 %, или менее 1 % исходного количества по меньшей мере одной примеси в водном исходном растворе, которое осаждается в соосадок. Это особенно относится к щелочноземельным металлам, таким как Ca и Mg.

[00100] В одном варианте осуществления по меньшей мере одна примесь может осаждаться вследствие таких явлений, как адсорбция, абсорбция, замещение, атомное замещение, образование фазы, образование вторичной фазы, образование смешанной фазы, соосаждение или захват жидкости. Щелочные металлы (такие как Li, Na и K), аммиак/аммоний, сера (в форме сульфата или сульфита) и в меньшей степени щелочноземельные металлы, Zn и Cu, могут быть удалены с использованием промывки водой высокой чистоты, кислотой, щелочным раствором, карбонатом натрия или аммиаком или их комбинацией. После промывки менее чем 100 %, или менее чем 99 %, или менее чем 90 %, или менее чем 70 %, или менее чем 50 %, или менее чем 40 %, или менее чем 30 %, или менее чем 20 %, или менее чем 10 %, или менее чем 5 %, или менее чем 1 % этих соединений могут присутствовать в конечном соосадке относительно количества в водном исходном растворе.

[00101] На стадии (i) одна или более примесей могут быть по меньшей мере частично (предпочтительно частично) отделены и/или удалены из водного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла (предпочтительно никель, кобальт и марганец), любым подходящим способом, например, как описано в другом месте настоящей заявки.

[00102] Соответственно в дополнительном варианте осуществления предложен способ получения соосадка, содержащего по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, включающий:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь, и необязательное удаление и/или отделение одной или более примесей из исходного раствора; и

(ii) доведение pH исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, для соосаждения указанных по меньшей мере двух металлов из исходного раствора.

[00103] В еще одном дополнительном варианте осуществления предложен способ получения соосадка, содержащего по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, включающий:

(i) обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере два металла, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного

материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанные по меньшей мере два металла, где pH водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет pH от около 1 до около 7, и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере два металла в степени окисления 2,

чтобы обеспечить водный исходный раствор, содержащий указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь, причем указанный водный исходный раствор представляет собой продукт выщелачивания, и необязательно удаление и/или отделение одной или более примесей (или по меньшей мере части указанной по меньшей мере одной примеси) из исходного раствора; и

(ii) доведение pH исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, чтобы соосадить указанные по меньшей мере два металла из исходного раствора (или чтобы обеспечить: (a) соосадок, содержащий указанные по меньшей мере два металла; и (b) супернатант, содержащий по меньшей мере часть указанной по меньшей мере одной примеси).

[00104] Стадия удаления и/или отделения одной или более примесей может представлять собой стадию удаления и/или отделения одной или более примесей из продукта выщелачивания.

[00105] Соответствующая методика отделения и/или удаления примесей в требуемой степени может быть выбрана специалистом в данной области техники на основании природы примесей. Например, по меньшей мере часть примесей может находиться в твердой форме. В одном варианте осуществления твердые примеси могут быть отделены и/или удалены из исходного раствора (или продукта выщелачивания) с использованием по меньшей мере одного метода, выбранного из группы, состоящей из декантации, фильтрации, центрифугирования, цементации и осаждения или их комбинации. Иллюстративные твердые примеси могут включать по меньшей мере одну, выбранную из группы, состоящей из: железа, алюминия, меди, бария, кадмия, углерода, хрома, свинца, кремния, серы, титана, цинка и циркония.

[00106] В другом примере по меньшей мере часть примесей может находиться в жидкой (или растворенной) форме. В одном варианте осуществления жидкие (или растворенные) примеси могут быть удалены из исходного раствора (или продукта выщелачивания) с использованием по меньшей мере одного способа отделения, выбранного из группы, состоящей из: ионного обмена, осаждения, абсорбции/адсорбции, электрохимического восстановления и дистилляции или их комбинации; в частности, ионного обмена, осаждения и адсорбции или их комбинации; или экстракции растворителем, ионного обмена, осаждения, адсорбции и абсорбции или их комбинации. Иллюстративные жидкие примеси могут включать железо, медь, цинк, кальций, магний, хром, фтор, свинец, кадмий, кремний и алюминий; в частности, железо, медь, цинк, кальций, магний, кремний и алюминий.

[00107] Ионный обмен может быть использован для удаления по меньшей мере одной примеси, особенно по меньшей мере одной металлоидной или металлической (жидкой) примеси или (жидкой) примеси щелочноземельный металл. Иллюстративные примеси, которые могут быть удалены с помощью ионного обмена, могут включать по меньшей мере одно из группы, состоящей из: магния, кальция, алюминия, железа, цинка, меди, хрома, кадмия и скандия; в частности, по меньшей мере одно из группы, состоящей из: алюминия, железа, цинка, меди, хрома, кадмия и скандия. Для удаления по меньшей мере некоторого количества цинка может быть использован ионный обмен. Ионный обмен может быть выполнен по меньшей мере в две стадии промывки, предпочтительно в две стадии промывки. Ионный обмен может быть осуществлен при температуре от 20 до 60 °C; или от около 30 до 50, от 20 до 40 или от 40 до 60 °C; например, при около 20, 30, 40, 50 или 60 °C. Значение pH ионного обмена может составлять от около 2 до около 7, или от около 3 до около 7, или от около 3 до около 4, например, около 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5 или 7.

[00108] Удаление и/или отделение примесей может быть выполнено с использованием комбинации способов удаления твердых, и/или жидких, и/или газообразных примесей. Таким образом, он может включать стадию удаления и/или отделения твердых примесей и стадию удаления и/или отделения жидких примесей. Он может включать стадию удаления и/или отделения газообразных примесей.

[00109] В одном варианте осуществления удаление и/или отделение примесей может быть выполнено с использованием по меньшей мере одной камеры. По меньшей мере одна камера может представлять собой одну или две камеры. Указанные камеры могут представлять собой смесительные камеры и могут быть выполнены с возможностью смешивания в них жидкости (которая может содержать захваченные твердые вещества). Указанные камеры могут содержать по меньшей мере два выходных отверстия. Указанные камеры могут содержать верхнее выходное отверстие в верхней части камеры для обеспечения выходного отверстия для жидкости и нижнее выходное отверстие в нижней части камеры для обеспечения выходного отверстия для осевших твердых веществ.

[00110] В одном варианте осуществления стадия (i) может быть выполнена с использованием множества камер. В одном варианте осуществления стадию (i) выполняют с по меньшей мере двумя камерами (или смесительными камерами); предпочтительно с двумя камерами (или смесительными камерами). В одном варианте осуществления удаление и/или отделение примесей осуществляют с по меньшей мере двумя камерами (или осадочными камерами); предпочтительно с двумя камерами (или осадочными камерами).

[00111] В одном варианте осуществления смесь, содержащую по меньшей мере один или два из никеля, кобальта и марганца (или исходную смесь, описанную выше), добавляют к водному раствору в первой смесительной камере, который предпочтительно перемешивают. Раствор (включая захваченные твердые вещества) выходит из первой смесительной камеры через выходное отверстие для жидкости первой смесительной камеры и поступает в первую осадочную камеру через входное отверстие для жидкости первой осадочной камеры. Первая осадочная камера включает по меньшей мере верхнее выходное отверстие в верхней части камеры для обеспечения выходного отверстия для жидкости и нижнее выходное отверстие в нижней части камеры для обеспечения выходного отверстия для осевших твердых веществ. Жидкость, выходящая из первой осадочной камеры через верхнее выходное отверстие, может перейти на стадию (ii) способа по первому аспекту или на удаление жидких примесей в растворе (в качестве дополнительной части стадии (i) способа по первому аспекту). Жидкость/твердые вещества, выходящие из первой осадочной камеры через нижнее выходное отверстие, могут поступать во вторую смесительную камеру через входное отверстие второй смесительной камеры. Во вторую

смесительную камеру могут быть добавлены восстанавливающий агент или окисляющий агент и выщелачивающий агент. В некоторых случаях осадочная камера отсутствует, и раствор подается непосредственно на фильтр. Вторую смесительную камеру можно встряхивать. Раствор (включая захваченные твердые вещества) выходит из второй смесительной камеры через выходное отверстие для жидкости второй смесительной камеры и поступает во вторую осадочную камеру через входное отверстие для жидкости второй осадочной камеры. Вторая осадочная камера включает по меньшей мере верхнее выходное отверстие в верхней части камеры для обеспечения выходного отверстия для жидкости и нижнее выходное отверстие в нижней части камеры для обеспечения выходного отверстия для осевших твердых веществ. Жидкость, выходящая из второй осадочной камеры через верхнее выходное отверстие, может поступать на входное отверстие первой смесительной камеры. Жидкость/твердые вещества, выходящие из второй осадочной камеры через нижнее выходное отверстие, могут быть отброшены, например, после прохождения через шнековый пресс. Преимущество такого расположения заключается в том, что это минимизирует количество кислоты и восстанавливающего или окисляющего агента, которые остаются в растворе, из которого соосаждаются никель, кобальт и марганец. Кроме того, количество железа (и других примесей, таких как медь и алюминий) в первой смесительной камере может быть минимизировано путем поддержания правильных условий. В некоторых вариантах осуществления способ может включать использование 3 или более смесительных камер (или реакторов). Способ может включать стадию контроля количества реагента, добавляемого в любую из указанных смесительных камер.

[00112] Способ может включать стадию добавления одного или более из кобальта, марганца и никеля к исходному раствору или продукту выщелачивания для регулирования молярных соотношений никеля, кобальта и марганца до требуемого молярного соотношения. Подходящие требуемые молярные соотношения могут включать 1:1:1 никель:кобальт:марганец, или 6:2:2 никель:кобальт:марганец, или 8:1:1 никель:кобальт:марганец. В некоторых вариантах осуществления требуемые молярные соотношения могут включать 1:1:1 никель:кобальт:марганец, 2:1:1 никель:кобальт:марганец, 3:1:1 никель:кобальт:марганец, 4:1:1 никель:кобальт:марганец, 5:1:1 никель:кобальт:марганец, 6:1:1 никель:кобальт:марганец, 7:1:1 никель:кобальт:марганец, 8:1:1 никель:кобальт:марганец, 9:1:1 никель:кобальт:марганец, 10:1:1 никель:кобальт:марганец, 5:3:2 никель:кобальт:марганец, 9:0,5:0,5 никель:кобальт:марганец или 83:5:12 никель:кобальт:марганец. Требуемые молярные соотношения никель:марганец могут включать 1:1 никель:марганец, или 6:2

никель:марганец, или 8:1 никель:марганец. В некоторых вариантах осуществления требуемые молярные соотношения могут включать 1:1 никель:марганец, 2:1 никель:марганец, 3:1 никель:марганец, 4:1 никель:марганец, 5:1 никель:марганец, 6:1 никель:марганец, 7:1 никель:марганец, 8:1 никель:марганец, 9:1 никель:марганец, 10:1 никель:марганец, 5:3 никель:марганец или 9:0,5 никель:марганец. Требуемые молярные соотношения кобальт:марганец могут включать 1:1 кобальт:марганец, или 6:2 кобальт:марганец, или 8:1 кобальт:марганец. В некоторых вариантах осуществления требуемые молярные соотношения могут включать 1:1 кобальт:марганец, 2:1 кобальт:марганец, 3:1 кобальт:марганец, 4:1 кобальт:марганец, 5:1 кобальт:марганец, 6:1 кобальт:марганец, 7:1 кобальт:марганец, 8:1 кобальт:марганец, 9:1 кобальт:марганец, 10:1 кобальт:марганец, 5:3 кобальт:марганец или 9:0,5 кобальт:марганец. Требуемые молярные соотношения никель:кобальт могут включать 1:1 никель:кобальт, или 6:2 никель:кобальт, или 8:1 никель:кобальт. В некоторых вариантах осуществления требуемые молярные соотношения могут включать 1:1 никель:кобальт, 2:1 никель:кобальт, 3:1 никель:кобальт, 4:1 никель:кобальт, 5:1 никель:кобальт, 6:1 никель:кобальт, 7:1 никель:кобальт, 8:1 никель:кобальт, 9:1 никель:кобальт, 10:1 никель:кобальт, 5:3 никель:кобальт или 9:0,5 никель:кобальт. В одном варианте осуществления вышеупомянутые молярные соотношения могут представлять собой соотношения никель:кобальт:марганец, или соотношения никель:кобальт, или соотношения никель:марганец, или соотношения кобальт:марганец в соосадке. Не весь никель, кобальт или марганец в исходном растворе может осаждаться. Специалист в данной области техники сможет выбрать подходящее соотношение на основе требуемого применения и требуемого соотношения никель:кобальт:марганец в конечном материале (например, материале катода).

[00113] Один или более из кобальта, марганца и никеля, добавленных в раствор, могут быть в любой подходящей форме. К исходному раствору могут быть добавлены одно или более содержащих кобальт соединений, содержащих марганец соединений или содержащих никель соединений. Например, добавленные кобальт, марганец и никель могут быть в форме одной или более сульфатных солей, гидроксидных солей или карбонатных солей или их смеси; в частности, CoSO_4 , NiSO_4 и/или MnSO_4 . В некоторых случаях исходная смесь может быть получена путем объединения отдельных исходных смесей, каждая из которых независимо представляет собой окисленный исходный материал, восстановленный исходный материал или неокисленный исходный материал, для получения композитного исходного материала для использования в описанном в настоящем документе способе. В других случаях более чем одна исходная смесь, каждая из которых независимо представляет собой окисленный исходный материал,

восстановленный исходный материал или неокисленный исходный материал, может быть использована для получения более чем одного продукта выщелачивания способом, описанным в настоящем документе, и более чем один продукт выщелачивания может быть впоследствии объединен в любом подходящем соотношении для получения композитного продукта выщелачивания. В одном варианте изобретения металлы, отличные от Ni, Co и Mn (в любой подходящей форме), могут быть добавлены к продукту выщелачивания или водному исходному раствору. Это может способствовать получению соосадка с указанными другими присутствующими металлами.

[00114] На стадии (ii) способа получают соосадов, содержащий по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца. В одном варианте осуществления по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, представляют собой все из никеля, кобальта и марганца.

[00115] В одном варианте осуществления более 1 %, или более 10 %, или более 20 %, или более 50 %, или более 60 %, или более 80 %, или более 90 %, или более 99 % по меньшей мере одного металла в соосаде (предпочтительно по меньшей мере двух металлов, более предпочтительно всех из никеля, кобальта и марганца) получают из исходной смеси (которую выщелачивают). В одном варианте осуществления исходная смесь может представлять собой множество исходных смесей, которые были объединены. В одном варианте осуществления каждая из указанного множества исходных смесей может быть получена из другого источника.

[00116] Значение pH стадии соосаждения составляет значение pH от около 6,2 до около 11, или от около 6,2 до около 10,5, или от около 6,2 до около 10, или от около 6,2 до около 9,2, от 6,2 до 9, от 6,2 до 8, от 6,2 до 7, от 6,2 до 6,5, от 6,5 до 9,2, от 7 до 9,2, от 8 до 9,2, от 9 до 9,2, от 6,5 до 9, от 6,5 до 8, от 7 до 9 или от 7 до 8, например, около 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 8,6, 8,7, 8,8, 8,9, 9, 9,1, 9,2, 9,3, 9,4, 9,5, 9,6, 9,7, 9,8, 9,9 или 10. Значение pH от около 9 до 9,2 может быть предпочтительным, если исходный раствор, из которого соосаждают по меньшей мере два металла, является относительно чистым.

[00117] Авторы изобретения преимущественно обнаружили, что диапазон pH от около 7,0 до около 8,6 или от 6,2 до 8,6 может приводить к меньшему соосаждению или включению нежелательных примесей, таких как, например, соли магния и/или кальция, чем если бы использовался более высокий диапазон pH, хотя выбор pH может зависеть от того, какие примеси присутствуют и от их концентраций. Например, магний обычно начинает осаждаться из раствора в виде гидроксида или оксида при pH выше около 8,5, в то время как кальций обычно начинает осаждаться из раствора в виде гидроксида или оксида при pH выше около 10,0 (однако полное осаждение этих примесей не будет достигнуто до тех пор,

пока не будет достигнут более высокий рН, и частичное осаждение этих элементов может быть достигнуто при более низком рН в зависимости от способа осаждения). Следовательно, соосаждение может быть проведено даже при рН, при котором начинают осаждаться некоторые примеси. Однако относительное количество осаждения примесей может регулироваться таким образом, чтобы не оказывать негативного влияния на характеристики материала аккумулятора или для достижения требуемого количества примесей в соосажденном материале или для достижения требуемых характеристик материала аккумуляторов.

[00118] Для доведения рН можно использовать любой подходящий реагент (например, основание). Иллюстративные реагенты (или основания) могут включать щелочной или щелочноземельный гидроксид, такой как гидроксид натрия. Однако основание может представлять собой материал, содержащий никель, кобальт и/или марганец, такой как свежее твердое вещество (такое как гидроксид, карбонат или гидроксилкарбонат), или осадок никеля, кобальта и марганца (такой как полученный на стадии (ii), предпочтительно гидроксидный осадок).

[00119] Стадия (ii) может быть выполнена при любой подходящей температуре или давлении. Её можно проводить при температуре и давлении, при которых исходный раствор находится в жидкой форме. В одном варианте осуществления стадию (ii) проводят при температуре от около 15 до около 25 °С, например, при близкой к комнатной температуре. В другом варианте осуществления стадию (ii) проводят при температуре менее чем около 100 °С или менее чем около 90, 85, 80, 70, 60 или 50 °С. В другом варианте осуществления стадию (ii) проводят при температуре более чем около 30 °С или более чем около 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 или 80 °С. В другом варианте осуществления стадию (ii) проводят при температуре от около 25 до около 100 °С или от около 40 до 95 °С, от 50 до 95 °С, от 60 до 90 °С или от 70 до 90 °С. В другом варианте осуществления стадию (ii) осуществляют при атмосферном давлении.

[00120] Стадия (ii) может быть выполнена с любым подходящим основанием. В одном варианте осуществления основание может представлять собой карбонат, бикарбонат, гидроксид, аммиак или их смесь. Оно может представлять собой аммиак. Подходящие карбонаты могут включать карбонат, выбранный из группы, выбранной из карбоната аммония, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната лития или их смеси. Подходящие бикарбонаты могут быть выбраны из группы, состоящей из бикарбоната натрия и бикарбоната аммония или их смеси. Подходящим бикарбонатом является бикарбонат аммония. Подходящий гидроксид может представлять собой гидроксид

аммония или гидроксид натрия.

[00121] По меньшей мере два металла могут быть соосаждены в любой подходящей форме, например, в форме оксидов, гидроксидов, карбонатов и/или гидроксилкарбонатов.

[00122] По меньшей мере два металла могут представлять собой все три из никеля, кобальта и марганца. Они могут быть соосаждены в любом подходящем молярном соотношении. Иллюстративные молярные соотношения могут включать 1:1:1 никель:кобальт:марганец, или 6:2:2 никель:кобальт:марганец, или 8:1:1 никель:кобальт:марганец. В некоторых вариантах осуществления молярные соотношения могут включать 1:1:1 никель:кобальт:марганец, 2:1:1 никель:кобальт:марганец, 3:1:1 никель:кобальт:марганец, 4:1:1 никель:кобальт:марганец, 5:1:1 никель:кобальт:марганец, 6:1:1 никель:кобальт:марганец, 7:1:1 никель:кобальт:марганец, 8:1:1 никель:кобальт:марганец, 9:1:1 никель:кобальт:марганец, 10:1:1 никель:кобальт:марганец или 9:0,5:0,5 никель:кобальт:марганец.

[00123] Стадия (ii) может включать отделение соосадка от супернатанта. Такое отделение может включать одно или более из декантации или фильтрации. Отделение может включать ресуспенсирующую декантацию или фильтрующее соосаждение в растворе. Отделение может включать промывку декантированного или отфильтрованного твердого вещества раствором.

[00124] В одном варианте осуществления способа по первому аспекту за стадией (ii) может следовать промывка соосадка (в частности, никеля, кобальта и марганца). Она может растворять и/или удалять примеси, присутствующие в первоначально сформированном соосадке. Промывка может быть выполнена по меньшей мере на одной стадии промывки (или по меньшей мере на двух стадиях промывки), такой как по меньшей мере одна стадия промывки путем ресуспендирования. Примеси в первоначально образованном соосадке могут присутствовать в результате ассоциации или адсорбции, и может потребоваться промывка для удаления таких примесей, даже если они по существу не осаждаются. В одном варианте осуществления промывка осуществляется водным раствором (в частности, относительно чистым водным раствором, таким как дистиллированная вода) или может осуществляться раствором (в частности, водным раствором), содержащим основания, кислоты или щелочные реагенты (это может обеспечить требуемое удаление примесных элементов). Стадия промывки может включать множество стадий промывки. Указанное множество стадий промывки может использовать различные промывочные растворы. Это может способствовать удалению различных примесей. Эти промывочные растворы могут удалять загрязненный раствор, захваченный

твердым веществом, или могут реагировать с твердым веществом для удаления примесей, которые частично соосаждались, или и то, и другое.

[00125] В одном варианте осуществления способа за стадией (ii) может следовать смешивание соосадка (или осажденного никеля, кобальта и марганца) с литием. За этим может следовать прокаливание лития и соосадка (или никеля, кобальта и марганца). Это может привести к образованию активного материала катода (СAМ). Соосадак может обеспечивать NMC материал для использования в качестве активного материала катода (СAМ) в новых аккумуляторах.

[00126] В одном варианте осуществления прокаленный литированный соосадак может обеспечивать производительность батареи более 10 мАч/г или более 20, 50, 70, 100, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 мАч/г. В этом варианте осуществления электрохимические характеристики определяются емкостью первого цикла при измерении в тесте полуэлемента аккумулятора таблеточного типа, проведенном при скорости заряда-разряда 0,2 С в диапазоне напряжений от 3,0 до 4,4 В.

[00127] В другом варианте осуществления способа по первому аспекту за стадией (ii) может следовать захватывание супернатанта для оставшегося никеля, и/или кобальта, и/или марганца путем осаждения и/или ионного обмена.

[00128] Исходный раствор до или после стадии удаления одной или более примесей может содержать одну или более примесей. Эти примеси могут быть выбраны из Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , S, F^- и Cl^- ; предпочтительно выбраны из Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , S, F^- и Cl^- . Могут дополнительно или альтернативно присутствовать другие примеси, такие как железо, алюминий, медь, цинк, кадмий, хром, кремний, свинец, цирконий и титан. Примеси могут находиться в исходном растворе на уровне, при котором, если они включены в конечный соосадак, окажут неблагоприятное влияние на характеристики САМ, изготовленного из него.

[00129] В одном варианте осуществления способ, описанный в настоящем документе, включает обработку исходного раствора, содержащего по меньшей мере два металла, выбранных из Ni, Co и Mn, при необходимости, для удаления некоторых примесей, и необязательно смешивание полученного раствора с достаточным количеством других растворов, содержащих Ni, и/или Co, и/или Mn, для достижения требуемого соотношения Ni:Mn:Co (или соотношения Ni:Co, Ni:Mn или Co:Mn) в растворе. Соосадак селективно осаждают из раствора необязательно в присутствии любых оставшихся примесей, так что отфильтрованный, промытый и очищенный соосадак может быть достаточно чистым с точки зрения примесей и имеет соответствующие свойства, так что после дальнейшей обработки может быть достигнута достаточная характеристика в качестве материала

аккумулятора.

[00130] В одном варианте осуществления осаждение соосадка проводят в присутствии некоторых примесей. То есть некоторые примеси, присутствующие в исходном растворе (или в твердом материале, используемом для получения исходного раствора), не могут быть удалены из этого раствора до стадии осаждения. Количество этих примесей, которые появляются в соосадке, можно контролировать путем контроля стадий удаления или отделения примесей перед осаждением и путем контроля стадии осаждения и последующих стадий промывки и очистки предшественника, так что эти примеси либо не появляются в первоначально образованном соосадке, либо появляются в первоначально образованном соосадке, но затем вымываются или удаляются, или они появляются в конечном соосадке в концентрации и в форме, которые обеспечивают достаточную характеристику материала-предшественника для его предполагаемого использования в качестве материала катода аккумулятора. В этом контексте следует понимать, что «первоначально образованный соосадок» относится к материалу, первоначально осажденному из водного исходного раствора после доведения pH, а «конечный соосадок» относится к твердому материалу, полученному из первоначально образованного соосадка после любых последующих стадий очистки (например, промывки, сушки), как описано в настоящем документе. Конечный соосадок затем может быть использован в качестве материала-предшественника для изготовления литий-ионных аккумуляторов. В одном варианте осуществления соосадок, описанный в настоящем документе, представляет собой первоначально образованный соосадок.

[00131] Традиционный или стандартный подход к производству материалов-предшественников заключается в том, чтобы начать с материала очень высокой чистоты Ni, или Co, или Mn, такого как соль сульфата, металл, гидроксид, оксид, карбонат и т. д., и растворить этот материал в сульфатном растворе. Затем растворы трех элементов смешивают для достижения требуемого соотношения Ni:Co:Mn. Полученный раствор не содержит или содержит незначительное количество каких-либо примесных элементов. Этот раствор NiMnCo также можно смешивать с некоторым раствором, содержащим аммиак, поскольку аммиак может действовать как комплексообразующий агент, который может благоприятно опосредовать реакцию осаждения. Затем предшественник осаждают с использованием гидроксида натрия или карбоната натрия или комбинаций вышеуказанного гидроксида натрия или аммония и карбонатов. Это вызывает осаждение смешанного оксида или карбоната, содержащего Ni/Co/Mn, или смеси оксида и карбонатов. Затем осажденный материал фильтруют и промывают водой. Его также иногда промывают или смешивают снова с дополнительным раствором карбоната натрия, что приводит к экстракции любых

оставшихся сульфат-ионов. Таким образом, типичный материал-предшественник с подходящими характеристиками аккумулятора получают из исходных материалов очень высокой чистоты.

[00132] Основные причины этого стандартного подхода заключаются в том, что для производства материалов-предшественников аккумуляторов, как полагают, требуется исходный материал очень высокой чистоты, чтобы избежать загрязнения материала аккумулятора любыми примесными элементами, которые могут негативно повлиять на характеристику аккумулятора.

[00133] Однако авторы изобретения неожиданно обнаружили, что некоторые элементы могут присутствовать в процессе получения предшественника без негативного влияния на характеристики материала аккумулятора. Это означает, что можно использовать исходные материалы и процессы, которые вводят эти элементы в раствор, без того, что они загрязняют или негативно воздействуют на продукт-предшественник. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере одна примесь может быть добавлена к водному исходному раствору перед соосаждением. Это может способствовать стадии соосаждения (например, когда по меньшей мере одна примесь содержит соли натрия и калия).

[00134] Материалы, используемые для приготовления водного исходного раствора, используемого в способе согласно настоящему изобретению, могут включать материалы, обсуждаемые в совместно рассматриваемой заявке, упомянутой выше. Они также могут включать материалы Ni, или Co, или Mn, которые не содержат значительных количеств более чем одного из Ni, или Co, или Mn, хотя они также могут включать одну или более примесей. В одном варианте осуществления по меньшей мере один из материалов Ni, Co или Mn может содержать по меньшей мере одну примесь. Следовательно, условия селективного выщелачивания, обсуждаемые для совместно рассматриваемой заявки, упомянутого выше, также применимы здесь к любому из отдельных используемых материалов. Эти примеси необходимо удалить только из водного исходного раствора до стадии доведения pH до такой концентрации, чтобы конечный соосаждок обеспечивал достаточную производительность в качестве материала аккумулятора. Наличие некоторых из этих примесей может фактически улучшить характеристики материала аккумулятора в некоторых случаях.

[00135] Щелочные металлы, такие как Li(I), Na(I) и K(I), как правило, хорошо растворимы в кислотном растворе и не проявляют поведения стабилизации или окислительного осаждения и, как таковые, обычно растворяются в условиях выщелачивания, используемых при изготовлении водного исходного раствора. Щелочноземельные металлы, такие как Mg(II), как правило, проявляют аналогичное

поведение. Щелочноземельные металлы, такие как Ca(II), также обычно растворимы, однако в серной кислоте они могут быть ограничены относительно низкой концентрацией из-за растворимости различных сульфатных соединений. Следовательно, эти элементы могут присутствовать в исходном растворе. Однако щелочные металлы, такие как Li, Na и K, как правило, растворимы в водном растворе до значений pH более 12, и, следовательно, как правило, в значительной степени не осаждаются или не соосаждаются. Щелочноземельные металлы, такие как Mg, могут осаждаться при pH около 8-9 в виде гидроксида или карбоната. Щелочноземельные металлы, такие как Ca, могут осаждаться при pH около 8-9 в виде карбоната и при pH около 9-10 в виде гидроксида. Следовательно, тщательный контроль pH, а также, возможно, переменных, таких как добавление основания, начальная концентрация элементов в растворе и конечная концентрация элементов в растворе (и других переменных, которые могут влиять на это поведение осаждения, которые могут, например, включать температуру, скорость добавления реагента, концентрацию реагента и условия промывки) во время стадии соосаждения, и, возможно, также выбор осадителя позволяет контролировать поведение этих элементов во время образования соосадка (или конечного соосадка, если используются несколько стадий осаждения и/или несколько стадий промывки). Несмотря на то, что Li, Na и K растворимы до более высоких значений pH, чем при осаждении соосадка, эти элементы все еще могут существенно загрязнять твердый продукт, если не проводится селективное осаждение и промывка, особенно в случаях, когда количество этих элементов в супернатанте после осаждения соосадка выше, чем если бы реагент добавляли только для осаждения самого соосадка.

[00136] Это означает, что в качестве исходного материала для приготовления исходного раствора можно использовать любой материал, содержащий Ni, Co или Mn, который также содержит значительные примеси Li, Na, K, Mg или Ca, и вместо удаления этих примесей только путем селективного растворения и стадий удаления и/или отделения примесей, любого негативного влияния этих элементов на характеристики аккумулятора можно избежать с помощью способов, описанных в настоящем документе, которые могут включать контроль процессов осаждения, промывки и очистки предшественника.

[00137] Стадия (ii) способа, описанного в настоящем документе, может быть осуществлена с использованием, например, любого одного или более из карбоната натрия, гидроксида натрия, карбоната калия, гидроксида калия, карбоната лития, гидроксида лития, аммиака, карбоната аммония и гидроксида аммония в качестве осадителей (например, для доведения pH исходного раствора).

[00138] Стадия (ii) способа, описанного в настоящем документе, может быть

выполнена в течение любого подходящего времени. Например, стадию (ii) можно проводить в течение по меньшей мере 1 часа, 2 часов, 4 часов, 8 часов, 16 часов, 24 часов, 36 часов или 48 часов.

[00139] Тщательный контроль концентрации Ni, Co и/или Mn в исходном растворе, скорости добавления раствора Ni, Co и Mn, скорости доведения pH, температуры, времени реакции, времени старения и многих других факторов, таких как присутствие комплексообразующих ионов, таких как аммиак, могут быть использованы для осаждения материала-предшественника при целевом соотношении Ni:Mn:Co с получением начального соосадка, который затем может быть отфильтрован и промыт для получения материала-предшественника аккумулятора с достаточной производительностью. После образования начального соосадка можно управлять средой, в которой присутствуют по меньшей мере два металла, для минимизации или устранения любого окисления по меньшей мере двух металлов или для максимизации окисления по меньшей мере двух металлов. Такой контроль может включать контроль атмосферы, окружающей по меньшей мере два металла или соосадок, или начальный соосадок, или конечный соосадок. Контроль атмосферы может включать контроль концентрации кислорода в атмосфере или любой газовой фазе, давления атмосферы или любой газовой фазы.

[00140] Считалось, что для подходящего соосадка активного материала катода (материала-предшественника) в форме гидроксида количество никеля, марганца и/или кобальта в соосадке предпочтительно должно составлять по меньшей мере около 60 % материала в расчете на сухое твердое вещество. Другие около 40 % могут представлять собой оксид, гидроксид или карбонат. В этих 60 % материала пределы примесей обычно указаны на уровне 3000-4000 млн⁻¹ для анионных соединений, таких как SO₄²⁻, F⁻ и Cl⁻ (за исключением вышеупомянутых оксидов, гидроксидов или карбонатов); 300 млн⁻¹ для щелочных и щелочноземельных металлов (за исключением лития) (или для щелочноземельных металлов); 50 млн⁻¹ для металлов и металлоидов. Таким образом, анионы (в частности, за исключением гидроксида, оксида и карбоната) могут иметь молярное соотношение (или массовое соотношение) NMC к примеси около 200:1. Ca и Mg (или Ca, Mg, Na и K) при 300 млн⁻¹ обеспечивают молярное соотношение (или массовое соотношение) в твердом веществе NMC к примеси около 2000:1, и Fe, например, при 50 млн⁻¹ дает молярное соотношение (или массовое соотношение) NMC к примеси около 12000:1.

[00141] Общее количество никеля, марганца и/или кобальта в водном исходном растворе может составлять по меньшей мере 1 г/л, или по меньшей мере 5 г/л, или по меньшей мере 8 г/л, или по меньшей мере 10 г/л, или по меньшей мере 15 г/л, или

по меньшей мере 20 г/л, или по меньшей мере 30 г/л, или по меньшей мере 50 г/л, или по меньшей мере 70 г/л, или по меньшей мере 90 г/л, или по меньшей мере 120 г/л, или по меньшей мере 150 г/л, или по меньшей мере 200 г/л.

[00142] В одном варианте осуществления количество по меньшей мере двух металлов в соосадке контролируют таким образом, чтобы оно составляло менее 100 % по меньшей мере двух металлов в водном исходном растворе. В одном варианте осуществления количество по меньшей мере двух металлов в соосадке контролируют таким образом, чтобы оно составляло менее 99 %, менее 95 %, менее 90 %, менее 80 % или менее 70 %, или менее 50 %, или менее 20 % по меньшей мере двух металлов в водном исходном растворе. Количество никеля, марганца и кобальта в соосадке относительно количества в водном исходном растворе может отличаться в процентах друг от друга или может быть одинаковым.

[00143] В одном варианте осуществления супернатант на стадии (ii) содержит менее 1 мг/л, или более 1 мг/л, или более 5, 10, 100, 200, 500 или 1000 мг/л Ni, Co или Mn.

[00144] В одном варианте осуществления концентрация щелочного металла (такого как Na, Li, K) (или по меньшей мере одного щелочного металла) в водном исходном растворе составляет 100000 млн⁻¹ или менее, или 80000 млн⁻¹ или менее, или 60000 млн⁻¹ или менее, или 50000 млн⁻¹ или менее, или 40000 млн⁻¹ или менее, или 30000 млн⁻¹ или менее, или 20000 млн⁻¹ или менее, или 15000 млн⁻¹ или менее, или 10000 млн⁻¹ или менее, или 7000 млн⁻¹ или менее, или 5000 млн⁻¹ или менее, или 4000 млн⁻¹ или менее, или 3000 млн⁻¹ или менее, или 2500 млн⁻¹ или менее, или 2000 млн⁻¹ или менее. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочного металла (или по меньшей мере одной примеси щелочного металла) в водном исходном растворе может быть больше, чем около 1:50, или больше, чем около 1:10, или больше, чем около 1:5, или больше, чем около 1:1, или больше, чем около 5:1, или больше, чем около 10:1, или больше, чем около 20:1, или больше, чем около 50:1, или больше, чем около 80:1, или больше, чем около 100:1, или больше, чем около 120:1, или больше, чем около 150:1, или больше, чем около 180:1, или больше, чем около 200:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочного металла (или по меньшей мере одной примеси щелочного металла) в водном исходном растворе может составлять менее чем около 1:1, или менее чем около 5:1, или менее чем около 10:1, или менее чем около 20:1, или менее чем около 50:1, или менее чем около 80:1, или менее чем около 100:1, или менее чем около 120:1, или менее чем около 150:1, или менее чем около 180:1, или менее чем около 200:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям

щелочных металлов (или по меньшей мере одной примеси щелочного металла) в водном исходном растворе может составлять от около 1:10 до 23000:1, или от около 1:10 до 100000000:1, или от около 1:10 до 300000000:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочных металлов (или по меньшей мере одной примеси щелочного металла) в водном исходном растворе может составлять от около 1:50 до 23000:1, или от около 1:50 до 100000000:1, или от около 1:50 до 300000000:1. В одном варианте осуществления примеси щелочных металлов не получают из осадителя.

[00145] В одном варианте осуществления процент щелочных металлов, присутствующих в водном исходном растворе, которые оказываются в соосадке, составляет менее 100 % или менее 99 % или менее 90 %, или менее 50 %, или менее 20 % или менее 1 %.

[00146] В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 10 млн⁻¹ щелочных металлов в сухих твердых веществах, или менее 250 млн⁻¹, или менее 500 млн⁻¹, или менее 1000 млн⁻¹, или менее 2000 млн⁻¹, или менее 5000 млн⁻¹, или менее 20000 млн⁻¹.

[00147] В одном варианте осуществления концентрация примесей анионных соединений (таких как F⁻ и Cl⁻ (но в частности исключая вышеупомянутый оксид, гидроксид, сульфат или карбонат) (или по меньшей мере одной примеси анионное соединение) в водном исходном растворе составляет 100000 млн⁻¹ или менее, или 80000 млн⁻¹ или менее, или 60000 млн⁻¹ или менее, или 50000 млн⁻¹ или менее, или 40000 млн⁻¹ или менее, или 30000 млн⁻¹ или менее, или 20000 млн⁻¹ или менее, или 10000 млн⁻¹ или менее, или 5000 млн⁻¹ или менее, или 4000 млн⁻¹ или менее, предпочтительно 3000 млн⁻¹ или менее, или 2500 млн⁻¹ или менее, или 2000 млн⁻¹ или менее. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям анионным соединениям (или по меньшей мере одной примеси анионное соединение) в водном исходном растворе может быть больше, чем около 1:10, или больше, чем около 1:5, или больше, чем около 1:1, или больше, чем около 5:1, или больше, чем около 10:1, или больше, чем около 20:1, или больше, чем около 50:1, или больше, чем около 80:1, или больше, чем около 100:1, или больше, чем около 120:1, или больше, чем около 150:1, или больше, чем около 180:1, или больше, чем около 200:1. В другом варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям анионным соединениям (или по меньшей мере одной примеси анионное соединение) в водном исходном растворе может составлять менее чем около 5:1, или менее чем около 10:1, или менее чем около 20:1, или менее чем около 50:1, или менее чем около 80:1, или менее чем около 100:1, или менее чем около 120:1, или менее чем около 150:1, или менее

чем около 180:1, или менее чем около 200:1.

[00148] В одном варианте осуществления процент анионных соединений, присутствующих в водном исходном растворе, который оказывается в соосадке, составляет менее 100 % или менее 99 % или менее 90 %, или менее 50 %, или менее 20 % или менее 1 %.

[00149] В другом варианте осуществления соосады содержит менее 10 млн^{-1} анионов (за исключением гидроксидных, оксидных, карбонатных или бикарбонатных анионов) в сухих твердых веществах, или менее 250 млн^{-1} , или менее 500 млн^{-1} , или менее 1000 млн^{-1} , или менее 2000 млн^{-1} , или менее 5000 млн^{-1} , или менее 20000 млн^{-1} .

[00150] Не ограничиваясь теорией, авторы изобретения полагают, что из-за таких явлений, как захват раствора и атомное замещение, некоторые анионы (в частности, F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^-) сами по себе могут присутствовать в соосадке или в супернатанте после физического разделения. Авторы изобретения преимущественно обнаружили, что эти анионные примеси можно в значительной степени контролировать с помощью указанных способов. Такие анионы могут быть удалены промывкой или ресуспендированием соосады в требуемой степени или путем реакции с промывочным или ресуспендирующим раствором.

[00151] В другом варианте осуществления концентрация примесей щелочноземельных металлов (таких как Ca и Mg) (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в водном исходном растворе составляет менее 900000 млн^{-1} , или менее 700000 млн^{-1} , или менее 500000 млн^{-1} , или менее 200000 млн^{-1} , или менее 100000 млн^{-1} , или менее 50000 млн^{-1} , или менее 40000 млн^{-1} , или менее 30000 млн^{-1} , или менее 20000 млн^{-1} , или менее 10000 млн^{-1} , или менее 5000 млн^{-1} , или менее 1000 млн^{-1} , или менее 800 млн^{-1} , или менее 600 млн^{-1} , или менее 500 млн^{-1} , или менее 400 млн^{-1} , или менее 300 млн^{-1} , или менее 250 млн^{-1} , или менее 200 млн^{-1} , или менее 150 млн^{-1} , или менее 100 млн^{-1} , или менее 50 млн^{-1} , или менее 20 млн^{-1} , или менее 10 млн^{-1} , или менее 5 млн^{-1} , или менее 1 млн^{-1} , или менее 100 млрд^{-1} , или менее 10 млрд^{-1} . В дополнительном варианте осуществления концентрация примесей щелочноземельных металлов (таких как Ca и Mg) (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в водном исходном растворе составляет более 900000 млн^{-1} , или более 700000 млн^{-1} , или более 500000 млн^{-1} , или более 200000 млн^{-1} , или более 100000 млн^{-1} , или более 50000 млн^{-1} , или более 40000 млн^{-1} , или более 30000 млн^{-1} , или более 20000 млн^{-1} , или более 10000 млн^{-1} , или более 5000 млн^{-1} , или более 1000 млн^{-1} , или более 800 млн^{-1} , или более 600 млн^{-1} , или более 500 млн^{-1} , или более 400 млн^{-1} , или более 300 млн^{-1} , или более 250 млн^{-1} , или более 200 млн^{-1} , или более 150 млн^{-1} , или более 100 млн^{-1} , или более 50 млн^{-1} , или более 20 млн^{-1} ,

или более 10 млн^{-1} , или более 5 млн^{-1} , или более 1 млн^{-1} , или более 100 млрд^{-1} , или более 10 млрд^{-1} . В дополнительном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочноземельным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в водном исходном растворе составляет более чем около 1:50, или более чем около 1:20, или более чем около 1:10, или более чем около 1:1, или более чем около 10:1, или более чем около 50:1, или более чем около 100:1, или более чем около 200:1, или 500:1, или более чем около 1000:1, или более чем около 1500:1, или более чем около 2000:1, или более чем около 5000:1, или более чем около 10000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочноземельным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в водном исходном растворе составляет от около 300000000:1 до около 1:10; или более чем около 1:10, или более чем 1:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочноземельным металлам (или по меньшей мере одной примеси щелочноземельный металл) в водном исходном растворе составляет менее 1:50, или менее 1:20, или менее 1:10, или менее 1:5, или менее 1:1, или менее около 5:1, или менее около 10:1, или менее около 20:1, или менее около 50:1, или менее около 80:1, или менее около 100:1, или менее около 120:1, или менее около 150:1, или менее около 180:1, или менее около 200:1, или менее около 500:1, или менее около 1000:1, или менее около 2000:1, или менее около 5000:1, или менее около 10000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:щелочноземельные металлы в водном исходном растворе составляет менее 10000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:кальций в водном исходном растворе составляет менее 10000:1. В дополнительном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:магний в водном исходном растворе составляет менее 10000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:металлы, отличные от никеля, кобальта, марганца и щелочноземельных металлов и/или щелочных металлов, в водном исходном растворе составляет менее 6000:1.

[00152] В одном варианте осуществления процент соединений щелочноземельных металлов, присутствующих в водном исходном растворе, которые попадают в соосады, составляет менее 100 %, или менее 99 %, или менее 90 %, или менее 70 %, или менее 50 %, или менее 10 %, или менее 1 %, или менее 0,5 %, или менее 0,1 %.

[00153] В другом варианте осуществления соосады содержит менее 10 млн^{-1} щелочноземельных металлов в сухих твердых веществах, или менее 250 млн^{-1} , или менее 500 млн^{-1} , или менее 1000 млн^{-1} , или менее 2000 млн^{-1} , или менее 5000 млн^{-1} , или менее

10000 млн⁻¹.

[00154] В дополнительном варианте осуществления концентрация металлических и металлоидных примесей (или по меньшей мере одной металлической или металлоидной примеси) в водном исходном растворе составляет менее 250 млн⁻¹, предпочтительно менее 50 млн⁻¹. В дополнительном варианте осуществления концентрация металлических и металлоидных примесей (или по меньшей мере одной металлической или металлоидной примеси) в водном исходном растворе составляет более 1 млрд⁻¹, предпочтительно более 100 млрд⁻¹, или более 1 мг/л, или более 5 мг/л, или более 10 мг/л, или более 20 мг/л, или более 50 мг/л. Примеры металлических и металлоидных примесей могут быть выбраны из группы, состоящей из: железа, алюминия, меди, цинка, кадмия, хрома, кремния, свинца, циркония, скандия и титана, среди прочего. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к металлическим и металлоидным примесям (или по меньшей мере одной металлической или металлоидной примеси) составляет менее 50:1, или менее 100:1, или менее 500:1, или менее 1000:1, или менее 5000:1, или менее 10000:1, или менее 20000:1, или менее 40000:1, или менее 60000:1, или менее 80000:1, или менее 100000:1, или менее 500000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям Fe составляет от около 300000000:1 до около 10000:1; или более чем около 10000:1, или более чем 12000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям Fe составляет менее 10000:1, или менее 20000:1, или менее 100000:1, или менее 500000:1, или менее 1000000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям Al составляет от около 300000000:1 до около 10000:1; или более чем около 10000:1, или более чем 12000:1. В одном варианте осуществления молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям Al составляет менее 10000:1, или менее 20000:1, или менее 100000:1.

[00155] В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:железо в водном исходном растворе составляет менее 16000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:медь в водном исходном растворе составляет менее 6000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:алюминий в водном исходном растворе составляет менее 10000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:ниобий в водном исходном растворе составляет менее 500000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:вольфрам в водном исходном растворе составляет менее 500000:1. В одном варианте осуществления соотношение (по массе) по меньшей мере два металла:цирконий в

водном исходном растворе составляет менее 500000:1.

[00156] В одном варианте осуществления процент металлических и металлоидных соединений, присутствующий в водном исходном растворе, который оказывается к соосадке, составляет менее 90 %, или менее 10 %, или менее 1 %.

[00157] В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 10 млн^{-1} металлических и металлоидных соединений в сухих твердых веществах, или менее 250 млн^{-1} , или менее 500 млн^{-1} , или менее 1000 млн^{-1} , или менее 2000 млн^{-1} , или менее 5000 млн^{-1} , или менее 10000 млн^{-1} .

[00158] Однако авторы изобретения обнаружили, что приведенные выше условия в некоторых случаях могут быть несколько произвольными. Например, Ca и Mg в конечном соосадке вплоть до 500 или 1000 млн^{-1} , по-видимому, не оказывают существенного влияния на характеристики материала аккумулятора. Поэтому вполне вероятно, что более низкие соотношения могут быть приемлемыми для этих элементов. Считается, что уровень кальция вплоть до 1000:1 по меньшей мере два металла:Ca может присутствовать в соосадке без отрицательного эффекта.

[00159] Как указано в другом месте настоящего документа, при получении конечного соосадка с использованием способа по настоящему изобретению можно в значительной степени избежать осаждения многих из этих элементов, в то время как для других элементов определенная степень соосаждения относительно неизбежна. В последнем случае, однако, соосаждение примесей может оказывать незначительное влияние на характеристики конечного соосадка или обеспечивать приемлемые характеристики конечного соосадка при использовании в материале аккумулятора.

[00160] Используя Mg в качестве примера, удалось достичь соосаждения Mg при 100 %, близком к 100 %, менее 100 %, менее 50 %, вплоть до по существу менее 10 %. Если предположить осаждение 1 % Mg из раствора и осаждение Ni, Co и Mn, соотношение по меньшей мере два металла:Mg в исходном растворе 10:1 позволит достичь соотношения 1000:1 по меньшей мере два металла:Mg в соосадке.

[00161] Авторы изобретения обнаружили, что возможно еще меньшее соосаждение Mg, и продемонстрировали, что исходный раствор, содержащий 1:17 два металла:Mg, является подходящим для создания приемлемого соосадка. Следовательно, исходные растворы, содержащие вплоть до 1:10 или даже 1:50 по меньшей мере два металла:Mg, могут обеспечивать приемлемый соосадов при требуемом соотношении Mg. Исходные растворы, содержащие вплоть до 1:1 или даже 1:10 по меньшей мере два металла:Mg также может обеспечивать приемлемый соосадов. Аналогичные соотношения для Ca также, вероятно, будут достижимы.

[00162] Для других элементов, таких как Fe, соосаждение может составлять 100 %, близко к 100 % или менее 100 %. При 100 % соосаждении Fe и 100 % осаждении по меньшей мере двух металлов для достижения соотношения по меньшей мере два металла:Fe в исходном соосаждение 12000:1, что приблизительно эквивалентно целевому значению концентрации 50 млн^{-1} в конечном соосаждение, соотношение по меньшей мере два металла:Fe в растворе, составляющее 12000:1, будет верхним пределом. В этом случае способ может по-прежнему допускать обработку этого водного исходного раствора для получения соосаждение. Однако, если происходит менее чем 100 % соосаждение Fe, соотношение по меньшей мере два металла:Fe в водном исходном растворе может быть ниже 12000:1, и в соосаждение может быть достигнуто менее 50 млн^{-1} Fe. Также возможно, что в конечном соосаждение может быть обеспечено более 50 млн^{-1} Fe или другого элемента без существенного влияния на характеристики материала аккумулятора.

[00163] И наоборот, крайне маловероятно, что исходные растворы, не содержащие примесей, будут легко доступны или будут использоваться в настоящем изобретении. Практический минимум каждой присутствующей примеси или объединенных примесей может составлять около 2 млрд^{-1} или около 3, 5, 10, 50, 100, 200 или 500 млрд^{-1} или около 1, 2, 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 или 10000 млн^{-1} .

[00164] В одном варианте осуществления количество по меньшей мере одной примеси относительно по меньшей мере двух металлов в соосаждение меньше количества по меньшей мере одной примеси относительно по меньшей мере двух металлов в водном исходном растворе. В одном варианте осуществления соосаждение содержит менее 100 % по меньшей мере одной примеси в водном исходном растворе, предпочтительно менее 90 %, или 80 %, или 70 %, или 60 %, или 50 %, или 40 %, или 30 %, или 20 %, или 10 % по меньшей мере одной примеси в водном исходном растворе. В одном варианте осуществления соосаждение содержит менее 100 % щелочных металлов и анионов в водном исходном растворе, в частности менее 90 %, или 80 %, или 70 %, или 60 %, или 50 %, или 40 %, или 30 %, или 20 %, или 10 % щелочных металлов и анионов в водном исходном растворе. В одном варианте осуществления соосаждение содержит менее 100 % щелочноземельных металлов в водном исходном растворе, в частности менее 90 %, или 80 %, или 70 %, или 60 %, или 50 %, или 40 %, или 30 %, или 20 %, или 10 % щелочноземельных металлов в водном исходном растворе. В одном варианте осуществления соосаждение содержит менее 100 % щелочных металлов и ионных соединений в водном исходном растворе; и супернатант содержит по меньшей мере 0,1 % щелочноземельных металлов, менее 100 % щелочных металлов и ионных соединений и менее 100 % металлов, отличных от щелочных металлов и щелочноземельных металлов, в водном исходном растворе.

[00165] В одном варианте осуществления по меньшей мере 1 % и вплоть до 100 % никеля, кобальта и/или марганца получают из неочищенного источника исходного материала, в котором соотношение никель, кобальт и/или марганец:примесь составляет менее 0,01:1, менее 0,1:1, менее 1:1, менее 10:1, менее 100:1, менее 500:1, менее 1000:1, менее 5000:1, менее 10000:1, менее 50000:1, менее 20000:1 или менее 500000:1.

[00166] Авторы изобретения преимущественно обнаружили, что путем обработки неочищенных растворов можно контролировать уровни полезных примесей в конечном продукте. В способах предшествующего уровня техники такие полезные примеси (такие как Mg или Al) могут быть добавлены отдельно в качестве легирующих веществ. Способы по настоящему изобретению могут позволить избежать таких расходов при одновременном получении приемлемого соосадка. Это позволяет использовать в способах широкий спектр исходных материалов. Это также особенно важно в случае некоторых конкретных исходных материалов, которые содержат примеси, которые также могут быть использованы в качестве легирующих веществ, например, алюминия и магния; или когда используется исходный материал переработанный аккумулятор, поскольку эти переработанные материалы могут содержать примеси, которые также могут быть использованы в качестве легирующих веществ, и использование описанных способов может позволить контролировать эти примеси, присутствующие в этом исходном материале, таким образом, чтобы они поступали в супернатант и соосадок в требуемых концентрациях. Во всех этих случаях значительная часть требуемого легирующего элемента может быть получена из исходного материала, содержащего по меньшей мере один металл и по меньшей мере одну примесь.

[00167] Как обсуждалось ранее, типичный предшествующий процесс заключался в растворении высокоочищенных отдельных исходных материалов сульфатной соли никеля, кобальта и марганца в растворе при определенных соотношениях и степенях чистоты, а затем соосаждении этого раствора. В таком способе такие исходные материалы соли могут содержать, например, 5 млн^{-1} или менее примесей. Два примера условий, необходимых для применения соли гексагидрат сульфат никеля при получении материала NMC, показаны в таблице ниже. Учитывая очень низкие допустимые концентрации примесей этих солей для получения материала NMC, раствор, используемый для осаждения NMC, будет иметь эквивалентно низкое соотношение NMC:примесь, как указано во второй таблице. Устранение затрат на очистку исходного материала до этой очень низкой концентрации примеси является основным преимуществом настоящего изобретения, поскольку настоящее изобретение позволяет получать материалы NMC из материалов, содержащих больше примесей, без необходимости проведения дорогостоящих стадий для

удаления указанных примесей из раствора до получения NMC.

	A	B
Никель, мас. %	более 22,3	более 22,2
Кобальт, млн ⁻¹	менее 10	менее 10
Марганец, млн ⁻¹	менее 2	менее 10
Железо, млн ⁻¹	менее 3	менее 10
Медь, млн ⁻¹	менее 1	менее 5
Натрий, млн ⁻¹	менее 15	менее 20
Кальций, млн ⁻¹	менее 4	менее 5
Магний, млн ⁻¹	менее 10	менее 10
Цинк, млн ⁻¹	менее 3	менее 5
Свинец, млн ⁻¹	менее 5	менее 5
Хром, млн ⁻¹	менее 5	менее 5
Кадмий, млн ⁻¹	менее 1	менее 5
Алюминий, млн ⁻¹	менее 5	менее 5
Кремний, млн ⁻¹	менее 10	менее 20
Калий, млн ⁻¹	менее 10	менее 20
Хлорид, млн ⁻¹	менее 10	менее 5
Фторид, млн ⁻¹	менее 1	менее 1
Мышьяк, млн ⁻¹	менее 1	менее 5

	Массовое соотношение Ni:примесь A	Массовое соотношение Ni:примесь B	Молярное соотношение Ni:примесь A	Молярное соотношение Ni:примесь B
Кобальт	менее 22300	менее 22300	менее 22391	менее 22391
Марганец	менее 111500	менее 22300	менее 104367	менее 20873
Железо	менее 74333	менее 22300	менее 70726	менее 21218
Медь	менее 223000	менее 44600	менее 241439	менее 48288
Натрий	менее 14867	менее 11150	менее 5823	менее 4367
Кальций	менее 55750	менее 44600	менее 38068	менее 30455
Магний	менее 22300	менее 22300	менее 9235	менее 9235
Цинк	менее 74333	менее 44600	менее 82802	менее 49681
Свинец	менее 44600	менее 44600	менее 157448	менее 157448
Хром	менее 44600	менее 44600	менее 39511	менее 39511

Кадмий	менее 223000	менее 44600	менее 427109	менее 85422
Алюминий	менее 44600	менее 44600	менее 20503	менее 20503
Кремний	менее 22300	менее 11150	менее 10671	менее 5336
Калий	менее 22300	менее 11150	менее 14855	менее 7428
Хлорид	менее 22300	менее 44600	менее 13470	менее 26940
Фторид	менее 223000	менее 223000	менее 72182	менее 72182
Мышьяк	менее 223000	менее 44600	менее 284661	менее 56932

[00168] В некоторых документах предшествующего уровня техники исходный материал, используемый для получения раствора для соосаждения NMC, представляет собой материал, подобный NMC, или материал, который ранее был или мог быть использован в качестве катода аккумулятора, который может содержать некоторые примесные элементы, а также содержать по меньшей мере один из элементов Ni, Co и Mn. В таких случаях в исходном материале может присутствовать очень мало примесей, если таковые вообще имеются, или примеси, присутствующие в исходном материале, находятся в таких низких концентрациях, что материал будет эквивалентен стандартному высокоочищенному исходному материалу. В таких случаях соосаждение может происходить в неселективных условиях.

[00169] Исходные материалы для применения в способах (или исходная смесь на стадии A) могут включать переработанные материалы, рудные продукты, промежуточные рудные продукты и/или соли NMC, которые содержат примесь.

[00170] Переработанные материалы могут включать, но не ограничиваются, отработанные литий-ионные аккумуляторы (черная масса) и использованные катализаторы, содержащие никель, кобальт и/или марганец. Переработанный материал может содержать по меньшей мере одно из Co/Mn/Ni, а также по меньшей мере одну примесь. Во многих способах предшествующего уровня техники не учитывается наличие следующих примесей для черной массы: Zn, Cr, W, P, Ti, S, Pb, K, Mo, Nb, Ba, Cd, V, Rb, Y, Zr, Pt, Sb, Sc, Si и/или Sn. Такие примеси могут быть по существу или полностью удалены из соосадка, образованного способами по настоящей заявке. В некоторых случаях в некоторых переработанных материалах некоторые примесные элементы присутствуют в результате загрязнения или присутствуют в результате изменения исходного состава литий-ионного аккумулятора.

[00171] Руда и рудные промежуточные продукты, содержащие один или более из никеля, кобальта и марганца, могут быть выщелачены с получением водного исходного раствора, подходящего для соосаждения. Такие исходные материалы могут по своей

природе содержать примеси и могут содержать латериты и сульфиды (и их флотационные концентраты), а также более обработанные исходные материалы, такие как MHP и MSP. Насколько известно авторам изобретения, получение соосадка из таких исходных материалов, которые содержат примеси различных типов и в концентрациях, присутствующих в такой руде и рудных промежуточных продуктах, не рассматривалось в предшествующем уровне техники.

[00172] Соли NMC, содержащие примесь, могут представлять собой, например, комбинацию чистых солей Co и Mn с солью Ni, содержащей по меньшей мере одну примесь, или другие комбинации чистых и неочищенных солей.

[00173] В одном варианте осуществления стадия (ii) может включать стадии: осуществления соосаждения при более низком pH, изменения способа дозирования основания, изменения типа основания, добавления осадителя или регулирования концентрации по меньшей мере двух металлов в водном исходном растворе. Такие стадии могут способствовать контролю селективности соосаждения. Например, карбонатное основание (такое как карбонат натрия) может быть менее подходящим для водного исходного раствора, содержащего высокую концентрацию Ca, из-за образования стабильного CaCO₃. В этом случае гидроксидное основание может усиливать селективность. Способ дозирования основания может включать непрерывное, полунепрерывное, полупериодическое или периодическое дозирование или их комбинацию. Способы согласно настоящему изобретению также могут способствовать контролю физических свойств соосадка. Такие физические свойства могут включать размер частиц, объемную плотность, плотность материала, морфологию, форму и кристалличность.

[00174] В одном варианте осуществления стадия соосаждения (стадия (ii)) может включать добавление осадителя к исходному раствору. Осадитель может представлять собой окисляющий агент, основание или органическое анионное соединение. Окисляющий агент и восстанавливающий агент могут быть такими, как определено в другом месте настоящего описания. Органическое анионное соединение может содержать оксалат. Осадитель может быть добавлен в стехиометрическом количестве по отношению к по меньшей мере двум металлам (например, по меньшей мере 1, 1,5, 2, 2,5 или 3 эквивалента осадителя). Осадитель может быть добавлен в субстехиометрическом количестве по отношению к по меньшей мере двум металлам (например, менее 1, 0,9, 0,8, 0,7 или 0,6 эквивалента осадителя). Использование субстехиометрического количества осадителя может привести к извлечению менее 100 % по меньшей мере двух металлов из исходного раствора.

[00175] После стадии соосаждения (стадия (ii)) способ может дополнительно включать смешивание с литием. Он может включать прокаливание. Эти стадии могут привести к получению активного материала катода (САН).

[00176] Также можно контролировать окисление путем добавления окисляющего агента к исходному раствору (что может включать контроль или добавление окисляющего агента в газообразной форме), чтобы вызвать окисление одного или более из Mn, Co и Ni до стадии (ii), чтобы отрегулировать или достичь определенного соотношения этих элементов в твердом веществе, и обеспечить большую селективность этих элементов по отношению к примесным элементам на стадии соосаждения.

[00177] После образования соосадка его можно отделить любым подходящим способом, чтобы выделить его. Они включают осаждение, центрифугирование, фильтрацию, декантацию и любую их комбинацию. Способ может включать декантацию и/или фильтрацию для выделения соосадка. Затем выделенный соосадок можно промыть. Его можно промыть подходящей промывкой для удаления любых нежелательных примесей. Подходящей промывкой является щелочная, водная, кислотная или аммиачная промывка. Щелочная промывка может иметь рН более чем около 9 или более чем около 10, 11 или 12.

[00178] Соосадок, необязательно после промывки, может быть дополнен литием. Следовательно, способ может включать добавление лития к соосадку. Литий может быть в форме, например, гидроксида лития или карбоната лития. Это может принимать форму физического смешивания соосадка с литием. Литий может быть добавлен в молярном соотношении, относительно суммы Ni, Co и Mn, более чем около 1:1.

[00179] Соосадок может быть высушен. Его можно сушить при любой подходящей температуре, например, от около 80 до около 150 °C или от около 80 до 100, от 100 до 150, от 100 до 130, от 130 до 150 или от 90 до 120 °C, например, около 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 или 150 °C. Это может быть выполнено путем пропускания воздуха или некоторого другого газа через соосадок при указанной температуре, или это может включать оставление соосадка при этой температуре. Время сушки может быть достаточным для достижения уровня влаги менее чем около 10 % или менее чем около 5, 2, 1, 0,5, 0,2 или 0,1 % в пересчете на массу. Оно может составлять по меньшей мере около 5 часов или по меньшей мере около 6, 7, 8, 9 или 10 часов, или от около 5 до около 20 часов, или от около 5 до 15, от 5 до 10, от 10 до 15, от 15 до 20 или от 7 до 12 часов, например, около 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 часов.

[00180] В одном варианте осуществления стадии (i) и (ii) способа по первому аспекту могут быть повторены. То есть способ может включать:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанный по меньшей мере один металл (или по меньшей мере два металла) и по меньшей мере одну примесь; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, чтобы обеспечить: (a) соосадак, содержащий указанный по меньшей мере один металл (или по меньшей мере два металла); и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь;

(iii) отделение соосадка от супернатанта;

(iv) растворение соосадка в растворе с получением раствора, в котором по меньшей мере один металл (или по меньшей мере два металла) по меньшей мере частично растворен; и

(v) доведение рН раствора со стадии (iv) до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, чтобы обеспечить: (a) соосадак, содержащий указанный по меньшей мере один металл (или по меньшей мере два металла); и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

В одном варианте осуществления стадия (iv) может включать растворение соосадка в кислотном растворе. Признаки стадии (v) могут быть такими, как описано выше для стадии (ii). Этот способ может предпочтительно обеспечивать более легкое отделение примесей. Например, рН раствора на стадии (v) может быть выше, чем рН раствора на стадии (ii).

[00181] В одном варианте осуществления способ дополнительно включает стадию получения литий-ионного аккумулятора с использованием соосадка.

[00182] Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложен способ получения осадка, содержащего по меньшей мере один металл, выбранный из никеля, кобальта и марганца, включающий:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанный по меньшей мере один металл; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2 для осаждения указанного по меньшей мере одного металла из исходного раствора.

[00183] Водный исходный материал может содержать по меньшей мере одну примесь. Соответственно, на стадии доведения рН исходного раствора может быть получен супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь. Следовательно, в одном варианте осуществления второго аспекта предложен способ получения осадка, где указанный осадок содержит по меньшей мере один металл, выбранный из никеля, кобальта

и марганца, причем способ включает:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанный по меньшей мере один металл и по меньшей мере одну примесь; и

(ii) доведение pH исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, необязательно от около 6,2 до около 10 или от около 6,2 до около 9,2, чтобы обеспечить: (a) осадок, содержащий указанный по меньшей мере один металл; и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

[00184] Признаки второго аспекта могут быть такими, как описано выше для первого аспекта. Если позволяет контекст, ссылки на «по меньшей мере два металла» в первом аспекте могут быть ссылкой на «по меньшей мере один металл» для второго аспекта. Аналогично, если позволяет контекст, ссылки на «соосадок» в первом аспекте могут быть ссылкой на «осадок» для второго аспекта.

[00185] В третьем аспекте предложен соосадок (или осадок), содержащий по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, причем указанный соосадок (или осадок) получают способом по первому или второму аспекту.

[00186] Настоящее изобретение направлено на образование соосадка, содержащего никель, марганец и/или кобальт, который пригоден для использования в качестве материала-предшественника для получения литий-ионных аккумуляторов. Смеси материалов, содержащих Ni, Co и/или Mn, которые содержат некоторый уровень примесей, могут быть растворены по меньшей мере частично селективно, например, с использованием способа, описанного в настоящей заявке. Полученный раствор может быть обработан, при необходимости, для удаления некоторых примесей и может быть смешан с достаточным количеством одного или более других растворов, содержащих Ni, и/или Co, и/или Mn, для достижения требуемого соотношения Ni:Mn:Co. Соосадок может быть селективно образован в этом растворе в присутствии любых оставшихся примесей, так что отфильтрованный, промытый и очищенный продукт может быть достаточно чистым по отношению к примесям и имеет соответствующие свойства, так что после дальнейшей обработки может быть достигнута достаточная характеристика в качестве материала аккумулятора.

[00187] В одном варианте осуществления соосадок имеет или содержит менее чем около 1000 млн^{-1} железа, или менее чем 500 млн^{-1} железа, или менее чем 200 млн^{-1} железа, или менее чем 100 млн^{-1} железа, или менее чем 50 млн^{-1} железа, или менее чем около 40 млн^{-1} железа, или менее чем около 20 млн^{-1} железа, или менее чем около 10 млн^{-1} железа, или менее чем около 5 млн^{-1} железа, или менее чем около $2,5 \text{ млн}^{-1}$ железа, или менее чем около 1 млн^{-1} железа. В другом варианте осуществления соосадок содержит менее

50000 млн^{-1} или менее 20000 млн^{-1} , менее 10000 млн^{-1} , менее 5000 млн^{-1} , менее 2000 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} магния. В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 50000 млн^{-1} или менее 20000 млн^{-1} , менее 10000 млн^{-1} , менее 5000 млн^{-1} , менее 2000 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} кальция. В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 50000 млн^{-1} или менее 20000 млн^{-1} , менее 10000 млн^{-1} , менее 5000 млн^{-1} , менее 2000 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} щелочноземельных металлов. В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 2000 млн^{-1} , менее 1500 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 200 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} щелочных металлов. В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 2000 млн^{-1} , менее 1500 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 200 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} металлов, отличных от щелочных и щелочноземельных металлов. В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 2000 млн^{-1} , менее 1500 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 200 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} металлоидов. В другом варианте осуществления соосадов содержит менее 10000 млн^{-1} , менее 5000 млн^{-1} , менее 3000 млн^{-1} , менее 2000 млн^{-1} , менее 1500 млн^{-1} , менее 1000 млн^{-1} , менее 500 млн^{-1} , менее 200 млн^{-1} , менее 100 млн^{-1} , менее 50 млн^{-1} , менее 20 млн^{-1} , менее 10 млн^{-1} или менее 5 млн^{-1} анионных соединений, отличных от гидроксида или карбоната.

[00188] В четвертом аспекте настоящее изобретение относится к применению соосадов по третьему аспекту для получения литий-ионного аккумулятора.

[00189] Признаки третьего и четвертого аспектов изобретения могут быть такими, как описано для первого аспекта изобретения.

[00190] Согласно пятому аспекту настоящего изобретения предложен способ получения продукта выщелачивания, содержащего по меньшей мере два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, включающий:

А. обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере два металла, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

В. обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанные по меньшей мере два металла, где рН водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет рН от около -1 до около 7 (или от около -1 до около 6; или от около 1 до около 7, или от около 1 до около 6), и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере два металла в степени окисления 2.

[00191] Признаки пятого аспекта изобретения могут быть такими, как описано для первого или второго аспекта изобретения.

[00192] В соответствии с шестым аспектом настоящего изобретения предложен способ получения продукта выщелачивания, содержащего два металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, где способ включает приведение смеси, содержащей по меньшей мере два металла, в контакт с водным раствором при рН, так что продукт выщелачивания имеет рН от около 1 до около 7 (или от около 1 до около 6), с получением таким образом указанного продукта выщелачивания, содержащего по меньшей мере два металла в растворе; причем по меньшей мере часть указанных по меньшей мере двух металлов в исходной смеси имеет степень окисления 2.

[00193] Способ по шестому аспекту может включать стадию обработки смеси восстанавливающим агентом. В одном варианте осуществления по меньшей мере часть никеля, кобальта и/или марганца может находиться в окисленном состоянии, и обработка может восстанавливать по меньшей мере часть окисленного никеля, кобальта и/или марганца. Следует отметить, что этот вариант осуществления напоминает пятый аспект изобретения. В одном варианте осуществления способ по шестому аспекту может включать

стадию удаления одной или более примесей из продукта выщелачивания.

[00194] Признаки шестого аспекта настоящего изобретения могут быть такими, как описано для пятого аспекта настоящего изобретения.

[00195] В седьмом аспекте настоящее изобретение относится к продукту выщелачивания, содержащему по меньшей мере два металла, необязательно все три металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, причем указанный продукт выщелачивания получают способом по пятому аспекту.

[00196] В восьмом аспекте настоящее изобретение относится к продукту выщелачивания, содержащему по меньшей мере два металла, необязательно все три металла, выбранные из никеля, кобальта и марганца, причем указанный продукт выщелачивания получают способом по шестому аспекту.

[00197] Любой из признаков, описанных в настоящем документе, может быть объединен в любой комбинации с любым одним или более других признаков, описанных в настоящем документе, в пределах объема настоящего изобретения.

[00198] В одном варианте осуществления настоящее описание относится к растворению конкретных металлов, в частности, растворению двух или трех из никеля, кобальта и марганца. Растворение может быть осуществлено по меньшей мере частично селективным образом. При этом используется контроль конечного pH на уровне от около 1 до около 7, или от около 1 до около 6, и контроль реакций окисления и восстановления с целью сохранения Ni+Mn, Ni+Co или Mn+Co, или действительно Ni+Mn+Co, вместе с минимальным растворением примесей и/или минимальными потерями Ni, Co или Mn, и может быть получен раствор с приблизительно правильными соотношениями для осаждения материала-предшественника аккумулятора. Затем способ может удалять и/или отделять некоторые примеси из полученного раствора, так что полученный раствор может быть использован для получения материала-предшественника аккумулятора. В зависимости от исходного твердого материала может потребоваться применение восстанавливающего агента, окисляющего агента, обоих или никакого из них. Материал не обязательно должен включать все из Ni Mn и Co или не все из Ni, Mn и Co, необходимые для конечного продукта. Этот процесс предназначен для получения раствора для применения в производстве материала-предшественника.

[00199] Одним из аспектов способа является то, что значительная часть выбранных металлов удерживается вместе посредством стадий выщелачивания и удаления или отделения примесей, так что соотношение Ni:Mn:Co в полученном продукте выщелачивания может быть отрегулировано и использовано для осаждения материала типа NMC.

[00200] Исходная смесь для настоящего способа в варианте осуществления может включать остаток от процесса SAL, продукт этого процесса, материал от аккумуляторов, другие оксидные материалы, такие как никелевые оксидные руды, промежуточные продукты никеля, такие как MHP (смешанный гидроксидный осадок), MCP (смешанный карбонатный осадок) или MSP (смешанный сульфидный осадок), другие сульфидные материалы, такие как никелевые сульфидные руды, никелевые сульфидные концентраты никеля или неочищенная смесь сульфидов никеля, или металлический материал, при условии, что эти материалы содержат значительное количество по меньшей мере двух из Ni, Co и Mn.

[00201] Эти материалы, как правило, можно классифицировать по степени окисления содержащихся Ni, Co и Mn. Никель и кобальт часто существуют в металлической форме, которую можно назвать Ni(0) или Co(0). Они могут быть окислены до ионных форм Ni(II) или Ni(III) и Co(II) или Co(III). Mn может существовать в формах Mn(0), Mn(II), Mn(III), Mn(IV) и Mn(VII). Другие степени окисления этих элементов могут существовать, но встречаются реже. Чтобы растворить эти металлы относительно селективным образом, авторы изобретения обнаружили, что удобно изменять степень окисления элемента до степени (II). Следовательно, любые материалы, в которых степень Ni, Co и Mn выше (II), считаются окисленными по сравнению с требуемой формой (II), а любые материалы со степенью окисления ниже (II) считаются восстановленными по сравнению с требуемой формой (II). Причина для получения этих элементов в степени (II) заключается в том, что в этой форме все три из этих металлов в значительной степени растворимы в кислых растворах серной, азотной или соляной кислоты в диапазоне pH от около 1 до около pH 6 или 7. Для сравнения, (III) или (IV) в случае Mn в значительной степени растворимы только в этих кислых растворах при pH ниже около 3. Следовательно, получение элементов в степени (II) позволяет им растворяться в менее кислых условиях. Это обеспечивает селективность по отношению ко многим примесям.

[00202] Остаток от процесса SAL имеет большую часть Ni в виде Ni(II), большую часть Co в виде Co(III) или смешанную Co(II)/Co(III) форму твердого вещества, и большую часть Mn в виде Mn(III) или Mn(IV). Это может быть классифицировано как окисленный исходный материал. Материал катода аккумулятора имеет большую часть Ni в виде Ni(III), большую часть Co в виде Co(III) и большую часть Mn в виде Mn(III) и Mn(IV). Это может быть классифицировано как окисленный исходный материал. Никелевые оксидные руды могут иметь Ni в виде Ni(II) или Ni(III), Co в виде Co(II) или Co(III) и Mn в виде Mn(II), Mn(III) и Mn(IV). Это может быть классифицировано как окисленный исходный материал. Промежуточные продукты MHP и MCP содержат большую часть Ni в

виде Ni(II), большую часть Co в виде Co(II) и большую часть Mn в виде Mn(II). Они могут быть классифицированы как неокисленные исходные материалы.

[00203] MSP и другие сульфидные материалы имеют большинство Ni в виде Ni(II), Co в виде Co(II). Как правило, с сульфидами связано очень мало Mn. Ni и Co в этих сульфидных материалах связаны с серой, поэтому для их растворения нет необходимости окислять или восстанавливать Ni или Co, но необходимо окислять серу, чтобы обеспечить высвобождение Ni и Co из сульфидной формы. Следовательно, сульфидные источники будут классифицироваться как восстановленные исходные материалы.

[00204] Металлические формы будут иметь большинство Ni в виде Ni(0), большинство Co в виде Co(0) и большинство Mn в виде Mn(0), хотя могут быть небольшие количества оксидных форм этих элементов в степени (II), также связанных с металлом. Поэтому они будут классифицироваться как восстановленные исходные материалы.

[00205] Как правило, окисленные исходные материалы должны быть восстановлены соответствующим восстанавливающим агентом, чтобы они могли раствориться и образовать продукт выщелачивания. Неокисленные исходные материалы не требуют значительного количества восстанавливающего или окисляющего агентов для растворения Ni, Co и/или Mn с образованием продукта выщелачивания. Восстановленные исходные материалы должны быть окислены соответствующим окисляющим агентом, чтобы они могли раствориться с образованием продукта выщелачивания.

[00206] Особенностью настоящего подхода в одном варианте осуществления является то, что в окисленных исходных материалах окисленный никель, как правило, является первым элементом, который восстанавливается, за которым следует окисленный кобальт, а затем окисленный марганец. Эти три элемента могут быть восстановлены до требуемой степени окисления +2 и, следовательно, растворены таким образом, чтобы контролировать количество каждого из элементов, которые вносят вклад в продукт выщелачивания. Выбор восстанавливающего агента или даже применение восстанавливающего агента с последующим окисляющим агентом также может контролировать степень растворения этих металлов.

[00207] Кроме того, такое поведение позволяет восстанавливать и растворять значительные количества металлов Ni/Co/Mn до того, как восстанавливающий агент вступит в реакцию со значительными количествами других элементов, которые могут потреблять восстанавливающий агент и/или растворяться в реакции восстановления. Fe является примером элемента, который имеет поведение, аналогичное поведению Ni и Co. То есть Fe может существовать в степенях Fe(II) и Fe(III), при этом Fe(II) является в значительной степени растворимым в кислоте при pH меньше, чем около 7, тогда как Fe(III)

является в значительной степени растворимым только при рН меньше около 3. Однако контроль восстановления путем тщательного контроля скорости добавления реагента, количества добавления, выбора реагента, температуры и других параметров может быть использован для остановки или минимизации восстановления Fe(III) до Fe(II) до тех пор, пока большинство Ni, Co и Mn не вступят в реакцию с их формами (II). Альтернативно, за восстановлением может следовать добавление окисляющего агента, который будет реагировать с Fe(II), а не с Ni(II) Co(II) или Mn(II), или по меньшей мере реагировать с Fe(II) перед Ni(II), Co(II) и/или Mn(II), заставляя Fe(II) окисляться обратно в Fe(III) и возвращаться в твердую фазу. Следовательно, может быть достигнуто селективное растворение Ni/Co/Mn в материалах, содержащих Ni/Co/Mn, в отрыве от Fe. Затем за стадией селективного растворения может следовать стадия разделения твердой и жидкой фазы, например, декантация, центрифугирование, осаждение и/или фильтрация.

[00208] Этот подход к контролю восстановления и окисления также может быть применен к восстановленным материалам, таким как сульфиды и источники металлов Ni, Co и Mn. Сульфидные материалы могут вступать в реакцию с окисляющим агентом, вызывая окисление сульфидной части и позволяя растворять Ni, Co и Mn. Окисляющий агент и растворение можно контролировать таким образом, чтобы части Ni, Co и Mn материала окислялись и растворялись в значительной степени до того, как другие примесные части материала окислялись и/или растворялись, тем самым получая относительно чистый раствор, содержащий Ni, Co и Mn. Материал или раствор также могут быть дополнительно окислены, чтобы вызвать окисление и осаждение любых примесных элементов, таких как Fe, до окисления и осаждения значительных количеств Mn, Co или Ni.

[00209] Аналогичным образом, металлы могут вступать в реакцию с окисляющим агентом (например, как описано выше), вызывая окисление содержащихся частей Ni/Co/Mn до их степени (II) и растворение, с контролем степени окисления, чтобы избежать растворения любых других металлических материалов, которые окисляются после металлов Ni, Co и или Mn, таких как драгоценные металлы и металлы платиновой группы, или даже более благородных металлов, включая медь, свинец и олово. Дополнительное окисление также может быть использовано для окисления и осаждения примесных металлов, таких как Fe, или даже для окисления и осаждения Mn, чтобы обеспечить контроль соотношения Ni:Co:Mn в растворе.

[00210] Основными примесями выщелачивания, которые обычно ассоциируются с этими материалами, являются щелочные элементы (первичные соображения - Li, Na, K), щелочноземельные элементы (первичные соображения - Mg, Ca), переходные металлы (первичные соображения - Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Cd), другие

металлы (первичные соображения - Al, Sn, Pb) и металлоиды (первичные соображения - Si, As, Sb).

[00211] Металлы, такие как Li(I), Na(I) и K(I), хорошо растворимы в кислотном растворе и не проявляют стабилизации или окисляющего осаждения и, как таковые, обычно растворяются в условиях выщелачивания, используемых в способе, описанном в настоящем документе. Mg(II) демонстрирует аналогичное поведение. Ca(II) также обычно растворим, однако в серной кислоте это будет ограничено относительно низкой концентрацией из-за растворимости различных сульфатных соединений кальция. Как правило, эти элементы не вызывают серьезной озабоченности, поскольку они растворимы в растворе до значения pH более чем около 8 или 9, и поэтому они не загрязняют продукт-предшественник аккумулятора, поскольку они останутся в растворе во время любого последующего процесса осаждения, используемого для извлечения Ni, Co и/или Mn.

[00212] Для других значимых примесных элементов растворение Fe может контролироваться окислением и восстановлением и поведением pH, описанными выше. Растворение Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(III), Al(III), Sn(IV), As(III), Sb(III) и в некоторой степени Cu(II), Zn(II) и Cd(II) можно контролировать с помощью pH выщелачивания, поскольку эти элементы в значительной степени растворимы при более низких значениях pH и в значительной степени не растворимы при более высоких значениях pH в диапазоне pH около 1-7 или 1-6. Pb(II) также обычно растворим, однако в серной кислоте это будет ограничено растворимостью различных сульфатных соединений свинца. Si, как правило, в значительной степени не растворяется в диапазоне pH около 1-7 или 1-6.

[00213] Все из Cr, Sn, As и Sb могут принимать другие степени окисления, которые влияют на их растворимость. Обычно более высокие степени окисления этих элементов являются более растворимыми, следовательно, их окисление или восстановление можно контролировать таким образом, чтобы достичь отмеченной степени окисления, что, в свою очередь, обеспечит желаемую селективность Ni/Co/Mn по сравнению с этими элементами.

[00214] Как обсуждалось выше, целью способа, описанного в одном варианте осуществления, является получение Ni, Co и/или Mn в растворе вместе с минимальными примесями путем контроля реакций окисления и восстановления и pH раствора.

[00215] Последующие стадии удаления примесей, такие как доведение pH, ионный обмен, экстракция растворителем, реакции осаждения и/или цементации, могут быть проведены таким образом, чтобы удалить и/или отделить дополнительные примеси из этого раствора. Например, Cu, Zn и Cd могут быть удалены из раствора с помощью

различных процессов ионного обмена или экстракции растворителем. Альтернативно или дополнительно, любые два или все из Ni, Co и Mn могут быть отделены от примесей в продукте выщелачивания путем ионного обмена или экстракции растворителем, так что они остаются вместе.

[00216] Соотношения различных материалов, используемых в процессе выщелачивания, могут быть скорректированы таким образом, чтобы достичь желаемого соотношения Ni:Co:Mn в конечном продукте выщелачивания.

[00217] В продукт выщелачивания также можно добавлять дополнительные Ni, или Co, или Mn до или после любых стадий удаления примесей, чтобы при необходимости регулировать соотношение Ni:Co:Mn.

[00218] В одном варианте осуществления конечная цель может представлять собой раствор с требуемым соотношением Ni:Co:Mn с достаточной чистотой, так что из этого раствора может быть получен материал-предшественник катода аккумулятора.

[00219] Следует отметить, что термин NMC относится к любому материалу, содержащему Ni, Co и Mn, который может быть использован в качестве активного материала в аккумуляторах.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[00220] Предпочтительные признаки, варианты осуществления и вариации изобретения могут быть выделены из следующего подробного описания, которое предоставляет достаточную информацию для специалистов в данной области техники для осуществления изобретения. Подробное описание никоим образом не должно рассматриваться как ограничивающее объем предшествующего краткого описания изобретения.

[00221] Несмотря на любые другие формы, которые могут подпадать в объем настоящего изобретения, предпочтительные варианты осуществления изобретения теперь будут описаны только в качестве примера со ссылкой на прилагаемые графические материалы, где:

[00222] На фиг. 1 показана блок-схема способа получения соосадка, содержащего никель, марганец и кобальт, полученного из твердого остатка в соответствии со способом, который включает вариант осуществления настоящего изобретения;

[00223] На фиг. 2 показана схема второго способа получения соосадка, содержащего никель, марганец и кобальт, в соответствии со способом, который включает второй вариант осуществления настоящего изобретения;

[00224] На фиг. 3 показано удаление нежелательных металлов из кобальтового концентрата с использованием стадии предварительной промывки кислотой в зависимости

от объема фильтрата; и

[00225] На фиг. 4a и 4b показан график извлечения в раствор различных металлов относительно pH в процессе выщелачивания предварительно промытого кобальтового концентрата в восстанавливающих условиях;

[00226] На фиг. 5a, 5b и 5c показан график изменения в фазе раствора концентрации различных металлов в ходе прекращения реакции восстановления;

[00227] На фиг. 6a-6d показан график извлечения в раствор основных элементов относительно времени реакции и pH, где твердые вещества обрабатывали при температуре реактора 55 °C с 5% исходными твердыми веществами и 100 % стехиометрическим добавлением SO₂ в течение 2,5 часов. Используемые твердые вещества: Фигура 6a – BMJ-A; Фигура 6b – BMJ-B; Фигура 6c – BMC; Фигура 6d – BMK;

[00228] На фиг. 7a-7d показан график извлечения в раствор основных элементов относительно времени реакции и pH, где твердые вещества BMK обрабатывали при температуре реактора 55 °C с 5% исходными твердыми веществами и 100 % стехиометрическим добавлением SO₂ с кислотой, добавленной в различных условиях. Кислоту добавляли с помощью: фиг. 7a – H₂SO₄ добавляли периодически в точках отбора проб для снижения pH до 4,5 и добавляли SO₂ (31 мл/мин) в течение 2,5 часов; фиг. 7b - H₂SO₄ добавляли непрерывно для получения 100% стехиометрической потребности (1 мл/мин) в течение 200 минут и SO₂ добавляли (31 мл/мин) в течение 2,5 часов; фиг. 7c- H₂SO₄ добавляли непрерывно для получения 100% стехиометрической потребности (2,2 мл/мин) в течение 1,5 часов и SO₂ добавляли (52 мл/мин) в течение 1,5 часов; фиг. 7d – 100 % стехиометрической потребности H₂SO₄ добавляли в начале реакции и добавляли SO₂ (220 мл/мин) в течение 0,5 часов. На фиг. 7e показан сравнительный график извлечения в раствор основных элементов относительно времени реакции и pH, где твердые вещества BMK обрабатывали при температуре реактора 55 °C с 5% исходными твердыми веществами и без SO₂, с непрерывным добавлением H₂SO₄ для получения 100% стехиометрической потребности (1 мл/мин) в течение 200 минут;

[00229] На фиг. 8 показан график извлечения в раствор основных элементов относительно времени реакции и pH, где твердые вещества BMK обрабатывали при температуре реактора 55 °C с 20% исходными твердыми веществами и 100% стехиометрическим добавлением (290 мл/мин) SO₂ в течение 1,5 часов с 50% H₂SO₄, добавляемой непрерывно, чтобы обеспечить 100 % стехиометрической потребности (2,9 мл/мин) в течение 1,5 часов;

[00230] На фиг. 9a и 9b показан график извлечения в раствор основных элементов относительно времени реакции и pH, где твердые вещества BMK обрабатывали

при температуре реактора с 5% исходными твердыми веществами и 100% стехиометрическим добавлением (52 мл/мин) SO_2 в течение 1,5 часов и H_2SO_4 добавляли непрерывно для получения 100 % стехиометрической потребности (2,2 мл/мин) в течение 1,5 часов. Температура реактора составляла: фиг. 9a – 75 °C; фиг. 9b – 35 °C;

[00231] На фиг. 10 показана блок-схема способа согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения;

[00232] На фиг. 11 показана блок-схема способа согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения;

[00233] На фиг. 12 показан график зависимости pH и осаждения целевого металла при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, отрегулированным автоматическим титрованием 2,5 M NaOH;

[00234] На фиг. 13 показан график зависимости pH и осаждения примесных элементов при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, отрегулированным путем автоматического титрования 2,5 M NaOH;

[00235] На фиг. 14 показан график зависимости pH и осаждения целевого металла при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, отрегулированным автоматическим титрованием 200 г/л Na_2CO_3 ;

[00236] На фиг. 15 показан график зависимости pH и осаждения примесных элементов при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, отрегулированным путем автоматического титрования 200 г/л Na_2CO_3 ;

[00237] На фиг. 16 показан график зависимости pH и осаждения целевого металла при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, первоначально отрегулированным путем добавления твердого MnCO_3 и BNC с последующим автоматическим титрованием 200 г/л Na_2CO_3 ;

[00238] На фиг. 17 показан график зависимости pH и осаждения примесных элементов при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, первоначально отрегулированным путем добавления твердого MnCO_3 и BNC с последующим автоматическим титрованием 200 г/л Na_2CO_3 ;

[00239] На фиг. 18 показан график зависимости pH и осаждения целевого металла при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, отрегулированным автоматическим титрованием 200 г/л Na_2CO_3 . Разделение на твердую и жидкую фазу за 150 минут с добавлением основания произошло за 180 минут;

[00240] На фиг. 19 показан график зависимости pH и осаждения примесных элементов при 75 °C, 50 мл/мин воздуха с pH, отрегулированным путем автоматического титрования 200 г/л Na_2CO_3 . Разделение на твердую и жидкую фазу за 150 минут с

добавлением основания произошло за 180 минут;

[00241] На фиг. 20 показано влияние конечного рН соосаждения и начальных соотношений NMC на конечные составы NMC;

[00242] На фиг. 21 показана степень осаждения Ca^{2+} и Mg^{2+} при различных рН конечного осаждения NMC. Начальные 50 мг/л Ca + 200 мг/л Mg в растворе. Начальные 0,12 моль/л Ni, 0,02 моль/л Co и x моль/л Mn (x = 0,02, 0,04 и 0,06) в растворе для изменения соотношения NMC от 6:2:2 до 6:3:2 и 6:4:2;

[00243] На фиг. 22 показаны проценты осаждения Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} при различных рН конечного осаждения NMC. Начальные 0,12 моль/л Ni, 0,02 моль/л Co и x моль/л Mn (x = 0,02, 0,04 и 0,06) в растворе для изменения соотношения NMC от 6:2:2 (сплошная красная точка) до 6:3:2 (красный круг) и 6:4:2 (красный прямоугольник);

[00244] Фиг. 23 иллюстрирует выщелачивающее извлечение из пробы латеритной руды в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения;

[00245] Фиг. 24 иллюстрирует извлечение в твердое вещество из осаждения NMC скорректированного раствора выщелачивания латеритной руды в соответствии с вариантом осуществления изобретения;

[00246] Фиг. 25 иллюстрирует выщелачивающее извлечение в раствор из выщелачивания серной кислотой MSP в соответствии с вариантом осуществления изобретения;

[00247] Фиг. 26 иллюстрирует извлечение в твердое вещество из осаждения NMC скорректированного раствора выщелачивания сульфидного концентрата в соответствии с вариантом осуществления изобретения; и

[00248] Фиг. 27 иллюстрирует выщелачивающее извлечение в раствор из выщелачивания серной кислотой смешанного кобальтового концентрата/черной массы в соответствии с вариантом осуществления изобретения.

ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[00249] Примеры способов согласно изобретению будут рассмотрены со ссылкой на фиг. 1-27.

[00250] Первый иллюстративный способ 10 получения соосадка, содержащего никель, марганец и кобальт, согласно изобретению, проиллюстрирован на фиг. 1. Способы осаждения относятся в основном к стадиям 25 и далее.

[00251] Способ включает стадию обработки смеси 15, содержащей никель, кобальт и марганец, восстанавливающим агентом в водном растворе при рН от около 1 до 6 (на стадии 20). В смеси 15 часть никеля, кобальта и/или марганца находится в окисленном состоянии, и обработка восстанавливающим агентом восстанавливает по меньшей мере

часть окисленного никеля, кобальта и/или марганца, тем самым обеспечивая водный раствор, содержащий растворенный никель, кобальт и марганец.

[00252] Смесь, в частности, представляет собой влажный фильтрационный осадок, в частности, полученный в процессе селективного кислотного выщелачивания (SAL), описанного в PCT/AU2012/000058 (хотя также может быть использован материал катода, который включает никель, кобальт и марганец, из литий-ионного аккумулятора). В широком смысле, влажный фильтрационный осадок был получен путем приведения смешанного гидроксидного осадка, содержащего никель, кобальт и марганец, в контакт с кислотным раствором, содержащим окисляющий агент, при рН таком, чтобы вызвать стабилизацию кобальта в твердой фазе, в то время как никель растворяется в кислотном растворе; и последующего отделения твердой фазы от кислого раствора, где твердая фаза содержит по меньшей мере никель, кобальт и марганец. В этом приведенном в качестве примера варианте осуществления твердая фаза представляет собой влажный фильтрационный осадок.

[00253] На стадии обработки выщелачивающим агентом и восстанавливающим агентом влажный фильтрационный осадок может включать кобальт, никель и/или марганец в окисленных формах, а именно Co(III), Co(IV), Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Ni(III) или Ni(IV). Однако этот материал может также содержать значительные количества неокисленного или восстановленного кобальта, марганца или никеля, например, в форме Co(II), Mn(II) или Ni(II). Восстановленные кобальт, марганец и никель гораздо более растворимы в водных растворах с рН от 1 до 6, чем окисленные формы.

[00254] Когда выполняется стадия обработки, рН может уменьшаться с течением времени. Предпочтительным рН для осуществления стадии обработки был конечный рН около 3-4 (хотя конечный рН около 2-3 может быть подходящим в более агрессивных условиях), и на стадии обработки рН контролировали на уровне этого рН путем добавления дополнительного выщелачивающего агента или основания. Предпочтительным выщелачивающим агентом была серная кислота, однако соляная кислота, азотная кислота или органические кислоты могут быть подходящими. Восстанавливающий агент на стадии обработки предпочтительно представлял собой газообразный диоксид серы, поскольку он является достаточно сильным для восстановления кобальта, марганца и никеля и не вносит никаких дополнительных примесей в водный раствор. Добавление восстанавливающего агента на стадии обработки контролировали, чтобы контролировать восстановление кобальта, никеля и/или марганца. Стадию обработки проводили в герметичном сосуде для контроля потери газа. Восстанавливающий агент добавляли контролируемым образом, используя около 1

стехиометрического эквивалента восстанавливающего агента относительно объединенного количества молей окисленного кобальта, окисленного марганца и окисленного никеля в смеси. Стадию обработки проводили при температуре от около 80 до около 95 °С в течение около 2 часов при перемешивании или при температуре около 55 °С в течение около 1-5 часов при перемешивании.

[00255] После стадии обработки 20 водный раствор, который представляет собой водный исходный раствор по настоящему изобретению, содержал растворенный никель, кобальт и марганец, а также примеси, такие как мышьяк, алюминий, барий, кадмий, углерод, хром, медь, свинец, кремний, аммоний, сульфит, фтор, фторид, хлорид, титан, цинк, скандий и цирконий; в частности, алюминий, медь и железо (например, если она начинается с материала, полученного из черной массы) или цинк, кальций и магний (а также железо и алюминий) (например, если она начинается с материала, полученного из МНР). Водный раствор также содержал захваченные твердые вещества, которые содержали примеси, такие как алюминий, барий, кадмий, углерод, хром, медь, свинец, кремний, фтор, титан, цинк и цирконий.

[00256] После завершения стадии обработки 20 из водного раствора, содержащего растворенный никель, кобальт и марганец, удаляли одну или более примесей. Твердые вещества удаляли из жидкости путем пропускания жидкости с захваченными твердыми веществами со стадии обработки 20, которая поступала в осадочную камеру для декантации/фильтрации 25. Твердые вещества, удаленные из осадочной камеры, возвращали на стадию обработки 20. Жидкости, удаленные из осадочной камеры, дополнительно обрабатывали для удаления примесей на стадии 35. Примеры примесей, удаляемых из жидкости, могут включать железо, медь, цинк и алюминий, и это может быть достигнуто с использованием методов осаждения и/или ионообменного разделения. Например, ионный обмен может способствовать удалению по меньшей мере некоторого количества цинка.

[00257] После удаления и/или отделения примесей никель, кобальт и марганец соосаждали из водного раствора на стадии 40. Однако перед соосаждением можно добавить дополнительный кобальт, никель и/или марганец, чтобы отрегулировать соотношения никеля, кобальта и марганца до требуемого соотношения или обеспечить требуемое соотношение в соосадке. Иллюстративное соотношение составляет 1:1:1 никель:кобальт:марганец. Добавленные кобальт, марганец и никель могут быть в форме CoSO_4 , NiSO_4 и/или MnSO_4 или других соединений, содержащих кобальт, марганец и никель.

[00258] Стадия соосаждения на стадии 40 может быть выполнена путем

доведения рН раствора, содержащего растворенный никель, кобальт и марганец, и предпочтительно путем доведения рН раствора до значения от около 7,5 до около 8,6. Было обнаружено, что этот диапазон рН приводит к меньшему соосаждению или включению нежелательных примесей, таких как, например, соли магния и/или кальция, чем если бы использовался более высокий диапазон рН. Эту стадию проводили при 80 °С и атмосферном давлении. Никель, кобальт и марганец соосаждали в виде гидроксидов. Можно использовать двухстадийную ресуспендирующую промывку 0,5% раствором NH_3 .

[00259] Затем осадок отделяли от жидкости, например, путем декантации или фильтрования на стадии 45. Предпочтительно, дополнительные примеси удаляли на стадии соосаждения, поскольку некоторые примеси оставались в растворе, такие как натрий, калий, магний, кальций и сульфат. Жидкость дополнительно обрабатывали для извлечения никеля, марганца или кобальта (например, осаждение или ионный обмен) на стадии 55, и твердое вещество промывали для удаления дополнительных примесей, а затем смешивали с литием и прокаливали на стадии 50. Прокаленный продукт может быть использован для получения NMC материала для применения в качестве активного материала катода (САН) в новых аккумуляторах.

[00260] Аналогичный способ 110 проиллюстрирован на фиг. 2. Аналогичные номера относятся к аналогичным признакам. Однако способ, показанный на фиг. 2, включает необязательную предварительную промывку. Это может быть промывка слабым кислотным раствором выщелачивания при начальном рН около 3,5 (рН будет увеличиваться по мере прогрессирования промывки), в результате чего получается раствор с около 10 % твердого вещества. Такая предварительная промывка может удалять по меньшей мере некоторое количество цинка, магния и кальция.

[00261] В отличие от того, что проиллюстрировано на фиг. 1, способ, проиллюстрированный на фиг. 2, также использует противоточную установку, как описано ниже. На фиг. 2 используются две смесительные камеры 120a, 120b и две осадочные камеры 125a, 125b. Как показано на фиг. 2, смесь, содержащую никель, кобальт и марганец, добавляют к водному раствору в первом смесительном сосуде 120a, который перемешивают. Раствор (включая захваченные твердые вещества) выходит из первой смесительной камеры 120a через выходное отверстие для жидкости первой смесительной камеры и поступает в первую осадочную камеру 125a через входное отверстие для жидкости первой осадочной камеры. Первая осадочная камера 125a включает по меньшей мере верхнее выходное отверстие в верхней части камеры для обеспечения выходного отверстия для жидкости и нижнее выходное отверстие в нижней части камеры для обеспечения выходного отверстия для осевших твердых веществ. Жидкость, выходящая из

первой осадочной камеры через верхнее выходное отверстие, переходила на стадию, на которой жидкие примеси в растворе отделяли на стадии 135. Жидкость/твердые вещества, выходящие из первой осадочной камеры 125а через нижнее выходное отверстие, поступают во вторую смесительную камеру 120b через входное отверстие второй смесительной камеры. Во вторую смесительную камеру 120b добавляли восстанавливающий агент 105 и выщелачивающий агент 108, который перемешивали. Раствор (включая захваченные твердые вещества) выходит из второй смесительной камеры 120b через выходное отверстие для жидкости второй смесительной камеры и поступает во вторую осадочную камеру 125b через входное отверстие для жидкости второй осадочной камеры. Вторая осадочная камера 125b включает по меньшей мере верхнее выходное отверстие в верхней части камеры для обеспечения выходного отверстия для жидкости и нижнее выходное отверстие в нижней части камеры для обеспечения выходного отверстия для осевших твердых веществ. Жидкость, выходящая из второй осадочной камеры через верхнее выходное отверстие, поступала на входное отверстие первой смесительной камеры 120а. Жидкость/твердые вещества, выходящие из второй осадочной камеры через нижнее выходное отверстие, отбрасывают на стадии 130, например, после прохождения через шнековый пресс. Преимущество такого расположения заключается в том, что это минимизирует количество кислоты и восстанавливающего агента, которые остаются в растворе, из которого сосаждаются никель, кобальт и марганец. Кроме того, количество железа в первой смесительной камере было минимизировано путем поддержания правильных условий.

[00262] Как на фиг. 1, смесь 115, в частности, представляет собой влажный фильтрационный осадок, в частности, полученный в процессе селективного кислотного выщелачивания (SAL), описанного в PCT/AU2012/000058 (хотя также может быть использован материал катода, который включает никель, кобальт и марганец, из литий-ионного аккумулятора). Процесс SAL дополнительно обсуждается выше, как и степени окисления кобальта, марганца и никеля.

[00263] Оять же, предпочтительный рН для осуществления стадии обработки находился на уровне рН около 3, и на стадии обработки в смесительных камерах 120а, 120b и осадочных камерах 125а, 125b значение рН контролировали при уровне этого рН путем добавления дополнительного выщелачивающего агента или основания. Предпочтительным выщелачивающим агентом была серная кислота, однако соляная кислота или азотная кислота могут быть подходящими. Восстанавливающий агент на стадии обработки предпочтительно представлял собой газообразный диоксид серы, поскольку он является достаточно сильным для восстановления кобальта, марганца и никеля и не вносит никаких дополнительных примесей в водный раствор. Добавление восстанавливающего агента на

стадии обработки контролировали, чтобы контролировать восстановление кобальта, никеля и/или марганца и оптимизировать использование восстанавливающего агента. Стадию обработки проводили в герметичных камерах для контроля потери газа (их необходимо было бы вентилировать и очищать отработавшие газы). Восстанавливающий агент добавляли контролируемым образом, используя около 1 стехиометрического эквивалента восстанавливающего агента относительно объединенного количества молей окисленного кобальта, окисленного марганца и окисленного никеля в смеси. Стадию обработки проводили при температуре около 55 °C в течение около 1-5 часов при перемешивании.

[00264] После стадии обработки 120a, 120b водный раствор содержал растворенный никель, кобальт и марганец, а также примеси, такие как алюминий, барий, кадмий, углерод, хром, медь, свинец, кремний, фтор, титан, цинк и цирконий. Водный раствор также содержал захваченные твердые вещества, которые содержали примеси, такие как алюминий, барий, кадмий, углерод, хром, медь, свинец, кремний, фтор, титан, цинк и цирконий.

[00265] Жидкости, удаленные из первой осадочной камеры 125a, дополнительно обрабатывали для удаления примесей на стадии 135. Примеры примесей, удаляемых из жидкости, могут включать железо, медь, цинк и алюминий, и это может быть достигнуто с использованием методов осаждения и/или ионообменного разделения.

[00266] После удаления и/или отделения примесей никель, кобальт и марганец соосаждали из водного раствора на стадии 140. Однако перед соосаждением можно добавить дополнительный кобальт, никель и/или марганец, чтобы отрегулировать соотношения никеля, кобальта и марганца до требуемого соотношения, как обсуждалось выше для фиг. 1. Стадия соосаждения 140 была такой, как описано выше для фиг. 1.

[00267] Затем осадок отделяли от жидкости, например, путем декантации или фильтрования. Жидкость дополнительно обрабатывали для извлечения никеля, марганца или кобальта (например, осаждение или ионный обмен) на стадии 155, и твердое вещество промывали для удаления дополнительных примесей, а затем смешивали с литием и прокаливали на стадии 150. Прокаленный продукт может быть использован для получения NMC материала для применения в качестве активного материала катода (СAМ) в новых аккумуляторах.

[00268] В дополнительном варианте осуществления способ, описанный на фиг. 10 или 11, может быть использован в способах, описанных на фиг. 1 и 2, перед стадиями отделения/соосаждения примесей. В этих способах окисленный никелевый, кобальтовый, марганцевый материал 201 (фиг. 10) или восстановленный никелевый, кобальтовый, марганцевый материал 251 (фиг. 11) обрабатывают кислотой 203/253 для

доведения pH до значения от около 1 до около 6 или от около 1 до около 7, необязательно водой 205/255, и окисляющим агентом (207) или восстанавливающим агентом (257) (в зависимости от исходного материала). После выщелачивания полученного раствора в камере для выщелачивания 210/260, продукт выщелачивания может быть отфильтрован 215/265 и удалены твердые примеси 218/268. После этого продукт выщелачивания поступает в камеру для обработки 220/270 (примечание: камера для выщелачивания 210/260 может быть такой же, как камера для обработки 220/270), и для нейтрализации избытка восстанавливающего агента 207 или окисляющего агента 257, оставшегося в продукте выщелачивания, добавляют окисляющий агент 222 (при старте с окисленным материалом NMC 201) или восстанавливающий агент 272 (при старте с восстановленным материалом NMC 251). Основание 224/274 также может быть добавлено для повышения pH (например, раствор в камере для выщелачивания может иметь pH около 3, а раствор в камере для обработки может иметь pH около 6). Следовательно, некоторый материал может осаждаться в камере для обработки 220/270, который затем можно фильтровать 230/280 с получением твердых примесей 232/282 и раствора NMC 234/284.

[00269] Иллюстративные результаты способа приведены ниже.

Выщелачивание

Пример 1: Исходный материал, полученный из МНР

Предварительная промывка кислотой

[00270] В этом эксперименте использовали кобальтовый концентрат, полученный на экспериментальной установке (Brisbane Metallurgy Laboratories). Кобальтовый концентрат имел следующий элементный состав на основе общего растворения и количественного анализа раствора в %: 61,5 Ni, 18,3 Mn, 15,0 Co, 1,6 Na, 0,9 Zn, 0,9 Mg, 0,7 Fe, 0,4 Cu, 0,4 Al, 0,2 Ca. Этот кобальтовый концентрат получали способом SAL, в котором использовали смешанный гидроксидный осадок (МНР представляет собой твердый смешанный осадок гидроксида никеля-кобальта). МНР приводили в контакт с кислым раствором, содержащим окисляющий агент, при pH таком, чтобы вызвать стабилизацию кобальта в твердой фазе и растворение никеля в кислотном растворе; а затем твердую фазу отделяли от кислого раствора, в котором твердая фаза содержит никель, кобальт и марганец.

[00271] Кобальтовый концентрат промывали слабой кислотой для уменьшения содержания примесей, связанных с захваченным раствором и остаточным гидроксидом никеля. Из-за высокого удержания твердых веществ в растворе при фильтровании в этом примере использовалась комбинация ресуспендирующей промывки и промывки вытеснением с использованием фильтра под давлением.

[00272] В этом процессе кобальтовый концентрат (180 г сухого твердого вещества) сначала смешивали с 5 г/л H_2SO_4 при комнатной температуре с получением суспензии с 20 мас.% твердых веществ. Затем суспензию промывали в фильтре под давлением; и (i) фильтрование останавливали после извлечения около 200 мл раствора, после чего; (ii) в фильтре сбрасывали давление и добавляли 200 мл 1 г/л H_2SO_4 к фильтру, и фильтрование возобновляли. Стадии (i) и (ii) повторяли до тех пор, пока в фильтр не добавляли в общей сложности 1 л 1 г/л H_2SO_4 . Оставшийся раствор отфильтровывали и собирали партиями около 200 мл. После извлечения последнего раствора воздух продували через фильтр в течение 30 минут.

[00273] Как показано в таблицах 1 и 2 и на фиг. 3, этот процесс был эффективным для снижения содержания Ca (93 %) и Mg (93 %) в твердых веществах, идущих на выщелачивание, с умеренной эффективностью для Ni и Zn (60 %). Потери Co и Mn в растворе были незначительными (менее 10 мг из 180 г сухого твердого исходного материала). Не вымывали Fe и вымывали минимальное количество Cu. Последние 500 мл 1 л кислотного промывочного раствора содержали очень мало растворенных металлов.

Таблица 1: Результаты стадии предварительной промывки кислотой – исходный материал кобальтовый концентрат и предварительно промытый кислотой кобальтовый фильтрационный осадок

		Кобальтовый концентрат	Промытый фильтрационный осадок
Твёрдые вещества %		43 %	23 %
Al	млн ⁻¹	1892	3134
Ca		697	93
Co		65426	124037
Cu		1777	3140
Fe		3060	5846
Mg		4071	529
Mn		79965	150101
Na		7124	801
Ni		268351	233164

Таблица 2: Процент минералов, вымытых в предварительно промытом кислотой кобальтовом фильтрационном осадке (по сравнению с минералами в кобальтовом концентрате)

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
Вымытый	11 %	93 %	0 %	5 %	0 %	93 %	0 %	94 %	53 %	60 %

Обработка восстанавливающим агентом и кислотой

[00274] Промытый кобальтовый концентрат суспендировали при 5 мас.%, нагревали и барботировали SO₂ в реактор для восстановления твердых веществ с pH 4, установленным в качестве конечной точки эксперимента. Эта конечная точка была выбрана, поскольку она показала хорошее извлечение в предыдущих испытаниях с некоторой селективностью по отношению к примесным элементам. Из-за просчета начальная скорость потока SO₂ была слишком низкой и ее пришлось увеличить, чтобы завершить эксперимент.

[00275] В этом процессе промытый кобальтовый концентрат сначала суспендировали в 5 % твердых веществ в деионизированной воде и нагревали до 55 °C. Затем 12 мл/мин SO₂ барботировали в суспензию в течение 5 часов. Затем скорость потока SO₂ увеличивали до 36 мл/мин в течение еще 110 мин до тех пор, пока pH раствора не достигал 4. Наконец, суспензию фильтровали для извлечения раствора (фильтрата).

[00276] Как показано в таблице 3 и на фиг. 4a и 4b, при обработке восстанавливающим агентом и кислотой извлекалось более 90 % целевых металлов (Ni, Mn и Co). Медленное добавление SO₂ позволяло выщелачивать целевые металлы и быть при этом селективным в отношении Al, Cu и Fe до близости к конечной точке. Ca и Mg выщелачивались быстрее, чем целевые элементы, однако конечные концентрации раствора были низкими (менее 30 мг/л) из-за эффективной кислотной промывки твердых частиц исходного материала.

Таблица 3: Анализ обработки восстанавливающим агентом в кислых условиях

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
Основной анализ	0,31 %	0,01 %	12,40 %	0,31 %	0,58 %	0,05 %	15,01 %	0,08 %	23,32 %	3,31 %	0,30 %
Количественный анализ раствора (мг/л)	48	4	5561	51	65	27	6958	31	10254	16204	137
Извлечение	31 %	83 %	92 %	33 %	23 %	103 %	95 %	78 %	90 %	нет данных	92 %

[00277] Не ограничиваясь теорией, авторы изобретения полагают, что

первоначально реакция кислотообразования SO_2 с водой подавляется восстановлением гидроксидов Co^{3+} и Mn^{4+} , что приводит к увеличению pH. Как только большая часть восстановления в основном завершена, pH падает до тех пор, пока он не буферизуется растворением двухвалентных гидроксидов вблизи pH 5, а затем падает дальше, когда извлечение в раствор приближается к максимуму.

Прекращение восстановления

[00278] Фильтрат из предыдущего абзаца приводили в контакт с промытым кислотой кобальтовым концентратом (в качестве окисляющего агента) при $80\text{ }^\circ\text{C}$ для потребления любого SO_2 , оставшегося растворенным в растворе, и осаждения железа. MnCO_3 добавляли для повышения pH и содействия осаждению примеси, компенсируя ожидаемые потери Mn при ионном обмене (IX), однако pH оставался стабильным (при pH около 4,8) из-за буферного эффекта, приписываемого реакциям осаждения примеси.

[00279] В этом процессе фильтрат сначала суспендировали с промытым кобальтовым концентратом при 5 % твердых веществ (50 г) и нагревали до $80\text{ }^\circ\text{C}$. Через 1 час в суспензию добавляли 13,8 г MnCO_3 , а через 8 часов суспензию фильтровали. Значение pH на этой стадии процесса составляло от 5,1 до 4,6.

[00280] Как показано в Таблице 4 и на фиг. 5a, 5b и 5c, приведение раствора выщелачивания в контакт с невыщелоченными твердыми веществами при $80\text{ }^\circ\text{C}$ с добавленным MnCO_3 приводило к быстрому удалению Al, Cu и Fe (в течение нескольких минут после контакта с твердыми веществами). Концентрации Ni и Co оставались относительно стабильными, при этом Mn первоначально выпадал в осадок, а затем постепенно увеличивался после добавления MnCO_3 .

Таблица 4: Концентрация различных металлов в начале и конце прекращения стадии восстановления

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
Исходный материал (мг/л)	70,5	5,4	5946	73,3	115	27,7	7519	32,1	11010	149,7
Конечный (мг/л)	4,9	8,3	6357	1,8	0	54,1	7992	63,7	9853	38,9

[00281] В предыдущих испытаниях на окисление, в которых не добавляли MnCO_3 , концентрации Co, Ni и Zn в растворе все увеличивались, при этом конечная

концентрация Mn была намного ниже (аналогично осаждению, наблюдаемому в этом эксперименте, без последующего растворения). Значение pH оставалось относительно стабильным, несмотря на добавление $MnCO_3$ (5,04 сразу после добавления твердых веществ, 4,67-4,87 для оставшейся части испытания).

Ионный обмен (IX)

[00282] Фильтрат из предыдущего абзаца приводили в контакт с макропористой ионообменной смолой Lewatit® VP OC 1026 (на основе сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего ди-2-этилгексилфосфат (D2EHPA); смола доступна от Lanxess, Кельн). Контакт с ионообменной смолой проводили при 40 °C в две стадии. Контроль pH проводили с использованием 0,1 M H_2SO_4 и 1 M NaOH перед IX контактом с целевым pH 3,8-3,9. Смолу промывали кислотой 10 % H_2SO_4 , а затем доводили pH до 3,5 перед использованием. Добавки в следующем абзаце ниже приведены в объеме смолы в полученном виде с учетом изменения массы во время промывки.

1. Добавляли 250 мл фильтрата во флакон и pH доводили до 3,9.
2. Добавляли 120 мл смолы, флакон запечатывали и помещали во вращатель флаконов на 24 часа при 40 °C.
3. Смолу отфильтровывали и раствор добавляли в чистый флакон.
4. pH доводили до 3,8.
5. Добавляли 120 мл смолы, флакон запечатывали и помещали во вращатель флаконов на 4 часа при 40 °C.
6. Смолу отфильтровывали и раствор выделяли.

[00283] Основываясь на предыдущих испытаниях ионного обмена (IX), были выбраны два последовательных контакта при 40 °C с минимальным контролем pH для максимального удаления Zn и минимизации потерь Mn. В таблицах 5 и 6 приведены результаты количественных анализов раствора до и после каждого контакта. Анализы с поправкой на разбавление учитывают раствор, удерживаемый в смоле от промывки и кондиционирования. Оба контакта показали отличное удаление Zn (87 % и 91 %) по сравнению с предыдущими испытаниями, в то время как потери Mn не были полностью смягчены (15 % и 16 %). Некоторые количества Al и Ca также удаляли (кумулятивно 29 % и 32 % соответственно), при этом Fe, переходящий в IX, составлял менее 1 мг/л.

Таблица 5: Концентрация различных металлов при ионообменной обработке

	pH	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
	мг/л									

До 1-го IX	3,89	6	11	7088	2	67	8937	71	11450	43
После 1-го IX (разведение скорректировано)	1,67	5	9	7163	2	68	7640	72	11198	6
До 2-го IX	3,80	5	8	6400	2	60	6803	1161	9972	5
После 2-го IX (разведение скорректировано)	1,86	4	7	6365	2	61	5712	1176	9891	0,4
После 2-го IX (фактическое)	1,86	4	6	5850	2	56	5250	1081	9090	0,4

Таблица 6: Результаты ионного обмена, процент различных металлов на смоле

% на смоле	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
1-й IX	18 %	17 %	0 %	2 %	0 %	15 %	0 %	2 %	0 %	87 %
2-й IX	12 %	18 %	1 %	0 %	0 %	16 %	0 %	1 %	1 %	91 %
Кумулятивно	29 %	32 %	1 %	0 %	0 %	28 %	0 %	3 %	1 %	99 %

Пример 2: Исходный материал, полученный из литий-ионных аккумуляторов (черная масса)

Материалы и приборы

[00284] Реагенты, использованные в этой работе, были SO₂, соответствующий пищевым стандартам, и химически чистая 98% H₂SO₄. Составы используемых образцов черной массы приведены в таблице 7. Эти образцы были получены из литий-ионных аккумуляторов, которые были измельчены и подвергнуты химической очистке.

Таблица 7: Элементная концентрация основных элементов в образцах черной массы

Образец	Влага	Происхождение образца	Концентрация основных элементов во влажной массе				
			Ni	Co	Mn	Li	C
	мас. %		мас. %				
ВМК (сухой)	0	Корея	35,39 %	11,31 %	10,68 %	6,47 %	4,3 %
ВМЖ-А (сухой)	0	Япония	34,57 %	14,47 %	9,72 %	6,21 %	3 %

ВМЖ-В	1	Япония	46,95 %	9,47 %	9,30 %	0,00 %	0 %
ВМС	19	Канада	20,43 %	10,65 %	2,41 %	3,49 %	28 %

[00285] Все реакции проводили в 1,1 л стеклянном реакторе с перегородкой. Температуру поддерживали с помощью нагревательной плиты с терморпарным регулированием с обратной связью. Перемешивание осуществляли с помощью мешалки с верхним приводом, установленной на 800 об/мин, с тефлоновым рабочим колесом с высоким сдвигом. Газ барботировали с использованием стеклянного барботирующего стержня, соединенного с газовым расходомером для контроля скорости добавления газа. Были приняты меры для обеспечения того, чтобы барботер был погружен на постоянный уровень, который находился бы на одной линии с лопастями рабочего колеса, чтобы обеспечить максимальную дисперсию газа во время реакции.

Методология

[00286] Необходимое количество черной массы сначала взвешивали непосредственно в реакторе. Затем добавляли необходимое количество воды и реактор нагревали до температуры реакции. При достижении температуры реакции, пипетировали исходный образец и охлаждали до комнатной температуры в герметичном шприце. После охлаждения образец фильтровали через шприц и разбавляли азотной кислотой, а избыток образца возвращали в реактор. В зависимости от обстоятельств, барботер SO_2 и шланг от кислотного насоса затем вставляли в реактор и начинали отсчет времени. Образцы отбирали через интервалы времени, заранее определенные экспериментом, в соответствии с методологией выборки в качестве плана для исходного образца.

[00287] По истечении времени реакции реактор взвешивали для целей балансировки массы, а суспензию фильтровали под вакуумом. Затем влажные твердые вещества сушили в течение ночи при $105\text{ }^\circ\text{C}$ и раствор хранили в стеклянной бутылке.

[00288] Скорости добавления SO_2 и H_2SO_4 рассчитывали на основе скоростей потока, необходимых для введения 100 % стехиометрической дозы для приведения всех Li, Ni, Mn и Co в их двухвалентное состояние в требуемое время. Это предполагало, что все Ni и Co присутствовали как трехвалентные, а Mn присутствовал как четырехвалентный.

Результаты – Влияние типа образца

[00289] Четыре различных образца черной массы обрабатывали с использованием только газообразного SO_2 в качестве восстанавливающего агента без добавления дополнительной кислоты при $55\text{ }^\circ\text{C}$. Это условие было выбрано в качестве начального базового уровня, поскольку оно обеспечит точку сравнения с ранее

завершенными испытаниями восстанавливающего выщелачивания, проведенными на материале кобальтового концентрата. Все испытания проводили с 5% концентрацией твердых веществ. 5% твердые вещества выбирали как для сохранения массы образца, так и для достижения концентрации около 0,2 М общих металлов в конечном растворе. В качестве цели для последующей операции осаждения NMC была выбрана концентрация металла 0,2 М. Полная экспериментальная информация о проведенных испытаниях приведена в таблице 8.

Таблица 8: Краткое описание экспериментальных условий

Идентификатор образца	Скорость потока SO ₂ (мл/мин)
BMJ-A	43
BMJ-B	26
BMC	18
BMK	31

[00290] Степени выщелачивания и профили pH в зависимости от времени для испытаний, приведенных в таблице 7, представлены на фиг. 6a-6d. При сравнении этих результатов, ясно, что BMJ-B превзошел другие протестированные образцы. BMJ-B был сильно аморфным по своей природе, что привело бы к гораздо более высокой реакционной способности по сравнению с более кристаллическим образцом. Авторы изобретения считают, что это, вероятно, вызвано удалением лития из образца. Из этого материала был удален литий, что разрушило бы кристаллическую структуру, в результате чего образец стал аморфным. Это привело к ускорению кинетики и достижению извлечения кобальта более 90 % за пять часов. Канадский образец (BMC) содержал наибольшее количество примесей и был наименее предварительно обработанным из всех образцов. BMC показал аналогичные результаты с точки зрения извлечения кобальта, но смог достичь извлечения никеля только на 75 %. Авторы изобретения полагают, что улучшение характеристик этого образца, как ожидается, было вызвано более высокой концентрацией примесей металлов (Al, Cu и Fe), которые могут действовать как восстанавливающие агенты, улучшая извлечение. BMJ-A и корейский образец (BMK) были как чистыми, так и высококристаллическими образцами, и оба достигли только 50% извлечения для Ni, Co и Mn за 5 часов. Учитывая это, BMK был выбран в качестве репрезентативной пробы для всех дальнейших испытаний, поскольку он имел достаточную массу пробы и был одинаковым с точки зрения наибольшей сложности для выщелачивания. Наибольшая сложность была выбрана потому, что если этот материал можно выщелачивать, тогда все образцы черной

массы можно было бы выщелачивать в аналогичных условиях.

Результаты – Влияние скорости дозировки реагента

[00291] Было проведено пять экспериментов для изучения влияния скорости добавления реагента. Во всех образцах использовали твердые вещества ВМК при 55 °С и концентрации твердых веществ 5%. Затем в реактор добавляли SO₂ и кислоту (20% H₂SO₄) согласно Таблице 9. Для непрерывных кислотных испытаний кислоту добавляли с помощью перистальтического насоса.

Таблица 9: Краткое описание экспериментальных условий

Эксперимент	Скорость потока SO ₂ (мл/мин)	Скорость потока H ₂ SO ₄
Периодическая кислота	31	добавляют в точках образца до pH менее 4,5
Медленно непрерывно	31	1 мл/мин (20 % кислота)
Быстро непрерывно	52	2,2 мл/мин (20 % кислота)
Немедленная кислота	220	100 % потребность кислоты в момент времени 0
Только кислота	0	1 мл/мин (20 % кислота)

[00292] Степени извлечения раствора для испытаний, приведенных в таблице 9, представлены на фиг. 7a-7d. При сравнении фиг. 7a-7d с фиг. 6d видно, что добавление H₂SO₄ в любой емкости приводило к значительному улучшению извлечения и кинетики.

[00293] Периодическое добавление кислоты (фиг. 7a) со 100% стехиометрическим SO₂ за 2,5 часа привело к улучшению извлечения с 50 % за пять часов до более 80 % за пять часов. Для этого эксперимента включали шестой час, перед которым добавляли большую дозу кислоты, чтобы довести pH до уровня ниже 3. Это привело к немедленному всплеску извлечения как Co, так и Ni (5 %). За этот последний час извлечение увеличилось до 90 % для всех целевых металлов, что указывает на то, что система все еще ограничена кислотой.

[00294] В медленном непрерывном кислотном испытании (фиг. 7b) кислоту подавали через перистальтический насос для обеспечения 100 % потребности стехиометрической кислоты за 200 минут со 100% стехиометрическим SO₂ за 2,5 часа. Это

испытание привело к более чем 90% извлечению целевых металлов за 180 минут. Степень извлечения существенно не изменилась после этой точки, что указывает на завершённую реакцию. Следует отметить, что это значение степени извлечения было основано на количественных анализах раствора, и что анализ твердых веществ показал, что в действительности степень извлечения для этого теста была выше 98 %. Таким образом, степень выщелачивания на графиках имеет тенденцию к уменьшению, поскольку расчетная концентрация из анализа конечного раствора и конечных твердых веществ должна быть более точной.

[00295] В быстром непрерывном испытании (фиг. 7c) как скорость потока кислоты, так и добавление SO_2 были увеличены, чтобы обеспечить 100% стехиометрическую потребность за 90 минут. Было обнаружено, что около 100 % всех целевых металлов были извлечены за 90 минут в этих условиях. Несмотря на то, что после этого момента извлечение целевого металла изменилось незначительно, примесные элементы продолжали извлекаться. Через 90 минут 40 % алюминия и 10 % железа были извлечены в раствор, через 2,5 часа этот показатель увеличился до 60 % и 15 % соответственно. Это показывает, что нет никакого преимущества в дальнейшем увеличении времени реакции сверх времени, необходимого для получения 100 % реагентов. Сравнение извлечения примесей в этом тесте (фиг. 7c) с медленным кислотным тестом (фиг. 7b) показало, что при более медленной скорости добавления наблюдается некоторый прирост селективности. Максимальное извлечение достигалось через 150 минут при медленной скорости. К этому моменту были извлечены только 10 % Al и 2 % Fe. Сравнение этих данных с быстрым добавлением через 90 минут показывает примерно 6-кратное увеличение степени извлечения примесей.

[00296] На фиг. 7d показаны результаты немедленного кислотного испытания. В этом эксперименте 100% потребность стехиометрической кислоты добавляли в начале эксперимента с достижением стехиометрического добавления SO_2 за 30 минут. Было обнаружено, что простого добавления всей кислоты было достаточно для извлечения 35-40 % Ni, Mn и Co, а также 90 % Li. Эти извлечения увеличились до более 90 % для всех металлов в течение 30 минут. Через 30 минут происходит медленное снижение для всех целевых металлов до 85-90 % извлечения в течение 2,5 часов времени реакции. В момент 60 минут произошло резкое падение для никеля. Считается, что эта точка является выбросом, вызванным ошибкой в разведении. Алюминий быстро извлекался до 60 % после добавления кислоты, и это значение медленно увеличивалось с течением времени до максимума 78 %. Извлечение железа было стабильным после извлечения кислотой на уровне 10-11 %. Это демонстрирует примерно сопоставимую селективность по сравнению

с быстрым непрерывным кислотным тестом, но со значительно увеличенной кинетикой.

[00297] Финальный тест (референсный пример) был завершен только с кислотой и без SO_2 (фиг. 7e). Было обнаружено, что через пять часов было извлечено только 30-40 % Ni, Mn и Co с 80 % извлечением Li. Эти результаты соответствуют степеням извлечения, достигнутым при немедленном кислотном испытании до добавления SO_2 . Это показывает, что для образцов ВМК около 40 % Ni, Mn и Co растворимы без восстанавливающего агента.

Результаты – Влияние концентрации твердых веществ

[00298] Один эксперимент был проведен для изучения влияния более высокой концентрации твердых веществ на степень и кинетику реакции. Для исследования была выбрана более высокая концентрация твердых веществ, поскольку это приведет к более концентрированному раствору выщелачивания. Это повысит эффективность последующего отделения примесей, а также уменьшит требуемые объемы реактора при заданной пропускной способности. В этом испытании твердые вещества ВМК вступали в реакцию при 55 °C при концентрации твердых веществ 20 %. Кислоту добавляли непрерывно в условиях, сопоставимых с быстрым непрерывным кислотным испытанием (2,9 мл/мин 50% H_2SO_4 , 290 мл/мин SO_2). 50% H_2SO_4 использовали в этом эксперименте для предотвращения переливания из реактора. Эта более высокая кислотная сила вызывала чрезмерный нагрев раствора, повышая температуру примерно до 75 °C в первые полчаса. После этого реактор перемещали на охлажденную водяную баню, и температура оставалась постоянной при значении около 45 °C. Из-за этого влияние концентрации твердых частиц и температуры не может быть полностью деконволюировано, и это необходимо учитывать при интерпретации результатов.

[00299] На фиг. 8 показаны результаты эксперимента, проведенного с 20 % твердых веществ в условиях быстрого непрерывного реагента. Было обнаружено, что по сравнению с эквивалентным испытанием при 5 % твердых веществ общее извлечение и кинетика реакции были снижены, с достижением только 80 % извлечения через два часа. Тем не менее, извлечение имело тенденцию к повышению, когда эксперимент должен был быть завершен, и, таким образом, ожидается, что возможно полное растворение при 20% твердых веществ.

Результаты – Влияние температуры реакции

[00300] Было проведено два эксперимента для изучения влияния температуры на степень и кинетику реакции. Более высокие температуры были исследованы в попытке дополнительно улучшить кинетику реакции путем увеличения скорости растворения. Твердые вещества ВМК реагировали при 75 °C при концентрации твердых веществ 5 %.

Кислоту добавляли непрерывно в условиях, сопоставимых с быстрым непрерывным кислотным испытанием (2,2 мл/мин 20% H₂SO₄, 52 мл/мин SO₂). Следует отметить, что значения, превышающие 100%, показаны на рисунке 9a, но, скорее всего, связаны с испарением. Из-за ошибки в регистрации масс в ходе эксперимента оценка потери массы из-за испарения не представлялась возможной.

[00301] Более низкие температуры были исследованы в попытке дальнейшего улучшения кинетики реакции путем увеличения растворимости газообразного SO₂ в растворе. Твердые вещества ВМК реагировали при комнатной температуре при концентрации твердых веществ 5 %. В ходе эксперимента температура естественным образом повысилась до 30-35 °С. Кислоту добавляли непрерывно в условиях, сопоставимых с быстрым непрерывным кислотным испытанием (2,2 мл/мин 20% H₂SO₄, 52 мл/мин SO₂). Следует отметить, что значения, превышающие 100 %, показаны на фиг. 9b, но, скорее всего, связаны с испарением. Из-за ошибки в регистрации масс в ходе эксперимента оценка потери массы из-за испарения не представлялась возможной.

[00302] Как показано на фиг. 9a, повышение температуры реакции приводило к снижению характеристик по сравнению с эквивалентным испытанием при 55 °С. При 75 °С на извлечение, селективность и кинетику отрицательно влияло повышение температуры реакции. Авторы изобретения считают, что это, вероятно, связано со снижением растворимости SO₂, что приводит к более медленному восстановлению металлов. Аналогичным образом, снижение температуры реакции также оказывало неблагоприятное влияние на извлечение и кинетику. При 35 °С время реакций составляло от 120 до 150 минут для достижения извлечения выше 90 % для всех целевых металлов.

Осаждение

Удаление примесей ионным обменом (IX)

[00303] Исходный раствор с составом, указанным ниже, приводили в контакт с макропористой ионообменной смолой Lewatit® VP OC 1026 (на основе сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего ди-2-этилгексилфосфат (D2EHPA); смола доступна от Lanxess, Кельн).

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
Концентрация (мг/л)	4,9	8,3	6357	1,8	0	54,1	7992	63,7	9853	38,9

[00304] Контакт с ионообменной смолой проводили при 40 °С в две стадии. Контроль pH проводили с использованием 0,1 М H₂SO₄ и 1 М NaOH перед контактом IX с целевым pH 3,8-3,9. Смолу промывали кислотой 10 % H₂SO₄, а затем доводили pH до 3,5 перед использованием. Добавки в следующем абзаце ниже приведены в объеме смолы в

полученном виде с учетом изменения массы во время промывки.

7. Добавляли 250 мл фильтрата во флакон и pH доводили до 3,9.
8. Добавляли 120 мл смолы, флакон запечатывали и помещали во вращатель флаконов на 24 часа при 40 °С.
9. Смолу отфильтровывали и раствор добавляли в чистый флакон.
10. Значение pH доводили до 3,8.
11. Добавляли 120 мл смолы, флакон запечатывали и помещали во вращатель флаконов на 4 часа при 40 °С.
12. Смолу отфильтровывали и раствор извлекали.

[00305] Основываясь на предыдущих испытаниях ионного обмена (IX), были выбраны два последовательных контакта при 40 °С с минимальным контролем pH для максимального удаления Zn и минимизации потерь Mn. В таблицах 10 и 11 приведены результаты количественных анализов раствора до и после каждого контакта. Анализы с поправкой на разбавление учитывают раствор, удерживаемый в смоле от промывки и кондиционирования. Оба контакта показали отличное удаление Zn (87 % и 91 %) по сравнению с предыдущими испытаниями, в то время как потери Mn не были полностью смягчены (15 % и 16 %). Некоторые количества Al и Ca также удаляли (кумулятивно 29 % и 32 % соответственно), при этом Fe, переходящий в IX, составлял менее 1 мг/л.

Таблица 10: Концентрация различных металлов при ионообменной обработке

	pH	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
	мг/л									
До 1-го IX	3,89	6	11	7088	2	67	8937	71	11450	43
После 1-го IX (разведение скорректировано)	1,67	5	9	7163	2	68	7640	72	11198	6
До 2-го IX	3,80	5	8	6400	2	60	6803	1161	9972	5
После 2-го IX (разведение скорректировано)	1,86	4	7	6365	2	61	5712	1176	9891	0,4
После 2-го IX (фактическое)	1,86	4	6	5850	2	56	5250	1081	9090	0,4

Таблица 11: Результаты ионного обмена, процент различных металлов на смоле

% на смоле	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
1-й IX	18 %	17 %	0 %	2 %	0 %	15 %	0 %	2 %	0 %	87 %
2-й IX	12 %	18 %	1 %	0 %	0 %	16 %	0 %	1 %	1 %	91 %
Кумулятивно	29 %	32 %	1 %	0 %	0 %	28 %	0 %	3 %	1 %	99 %

[00306] Удаление примесей из исходного раствора

[00307] В этом эксперименте обобщены исследования удаления примесей из синтетического раствора. Для обеспечения повторяемости и достаточного объема выборки использовали синтетический раствор. Этот раствор создан для имитации концентрации раствора и pH раствора, полученного во время выщелачивания. Основными параметрами, которые были исследованы в этом отчете, были pH и тип основания.

[00308] Показано, что при повышении pH до 6,2 из раствора можно удалить 100 % примесей алюминия, меди, хрома, железа и цинка. Было обнаружено, что при pH 5-5,5 весь алюминий, хром и железо были удалены, а также большая часть меди. Цинк значительно не осаждался вплоть до значения pH 6, при котором 95 % цинка и вся оставшаяся медь были удалены. Повышение pH до 6,2 удаляло оставшийся цинк, что приводило к раствору, свободному от примесей (за исключением Ca и Mg). Для достижения расчетных условий раствора требовался pH 6,2. Повышение pH до 6,2 привело к потерям около 25 % Ni, 15 % Co и 10 % Mn.

[00309] Были опробованы три различных типа оснований. Гидроксид натрия и карбонат натрия дали почти идентичные результаты. Все примеси осаждались при одинаковом pH, и потери целевых металлов были одинаковыми для обоих оснований. Однако использование карбоната натрия привело к значительно лучшим фильтрационным свойствам полученных твердых веществ. Использование комбинации карбоната марганца и основного карбоната никеля дало результаты, аналогичные карбонату натрия. Однако было обнаружено, что карбонат марганца не полностью растворился, что привело к потере марганца. По этой причине рекомендуется использовать карбонат натрия в качестве основания для удаления примесей.

[00310] Была очевидная возможность проводить удаление примеси в две стадии. Во-первых, при pH 5,5 можно удалить большинство примесей раствора. Затем этот твердый материал может быть отделен от раствора и утилизирован как отходы. Хорошие фильтрационные свойства карбонатных твердых веществ делают возможным быстрое и легкое отделение твердых веществ. После этой стадии частично очищенный раствор должен содержать только следовые количества меди, а также цинка в качестве примесей. Повышение pH до уровня выше 6 (в идеале до 6,2) позволило бы удалить оставшуюся медь

и цинк из раствора. Это также приведет к потерям никеля, кобальта и марганца, что делает этот твердый поток особо ценным. Этот материал может быть собран и возвращен в выщелачиватель SAL для извлечения меди и удаления примеси цинка из системы. Эта концепция была продемонстрирована в лабораторных масштабах путем включения разделения твердой и жидкой фазы между двумя требуемыми уровнями pH (5,5 и 6,2). Было обнаружено, что путем включения разделения твердой и жидкой фазы потери кобальта, никеля и марганца могут быть ограничены до 5 %, 10 % и 0 %, соответственно.

[00311] Результаты, представленные в настоящем документе, подчеркивают возможность удаления ионного обмена из процесса. Результаты этого эксперимента показывают, что раствор высокой чистоты может быть получен только путем осаждения, устраняя необходимость в дорогостоящем процессе ионного обмена.

ВВЕДЕНИЕ

[00312] Исходя из известной зависимости pH от растворимости гидроксидов металлов, считалось возможным селективно удалять гидроксиды из раствора. Рассматривались примеси железа, алюминия, меди и кальция. Однако анализ образцов черной массы показал, что она может включать магний и цинк. Тестовыми параметрами в этой работе были pH и тип основания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

[00313] Все реагенты, использованные в этой работе, были химически чистыми, за исключением SO₂, соответствующего пищевым стандартам. Используемые химические вещества и целевая концентрация в исходном растворе приведены в таблице 12.

Таблица 12: Концентрации исходного раствора

Используемое химическое вещество	Целевая концентрация металла (г/л)
NiSO ₄ ×6H ₂ O	15
CoSO ₄ ×7H ₂ O	5
MnSO ₄ ×H ₂ O	5
Li ₂ SO ₄	3
Al ₂ (SO ₄) ₃ ×16H ₂ O	0,5
FeSO ₄ ×7H ₂ O	0,5
CuSO ₄ ×5H ₂ O	0,5
CaSO ₄	0,2
ZnSO ₄ ×7H ₂ O	0,2

Используемое химическое вещество	Целевая концентрация металла (г/л)
$MgSO_4 \times 7H_2O$	0,2
$CrCl_3 \times 6H_2O$	0,05
SO_2	Насыщенный
H_2SO_4	Доведение pH
NaOH	Доведение pH

[00314] Концентрации раствора выбирали репрезентативными для раствора, полученного путем выщелачивания черной массы. Примесные элементы дозировали для имитации более высокой, чем ожидалось, концентрации примесей. Первоначально pH снижали до целевого значения 1. Это значение было превышено до значения pH около 0,5. Однако этот начальный pH был слишком низким и приводил к проблемам с объемом во время испытаний на осаждение. Для борьбы с этим использовали NaOH для повышения pH до 2,6. Затем SO_2 барботировали в реактор до насыщения раствора, чтобы лучше имитировать раствор, полученный во время выщелачивания. После этого pH снова увеличивали до 2,6.

Оборудование

[00315] Все реакции проводили в 1,1 л стеклянном реакторе с перегородкой. Температуру поддерживали с помощью нагревательной плиты с термопарным регулированием с обратной связью. Перемешивание осуществляли с помощью мешалки с верхним приводом, установленной на 800 об/мин, с тефлоновым рабочим колесом с высоким сдвигом. Газ барботировали с использованием стеклянного барботирующего стержня, соединенного с газовым расходомером для контроля скорости добавления газа. Были приняты меры для обеспечения того, чтобы барботер был погружен до постоянного уровня, который находился бы на одной линии с лопастями рабочего колеса, чтобы обеспечить максимальную дисперсию газа во время реакции. Значение pH контролировали с помощью автоматического титратора Methrohm, который подключен к высокотемпературному датчику pH, и программы PID, запущенной через подключенный ноутбук.

Методология

[00316] Необходимое количество исходного синтетического раствора сначала взвешивали непосредственно в реакторе, и реактор нагревали до температуры реакции. При достижении температуры реакции, отбирали исходный образец и охлаждали до комнатной температуры в герметичном шприце. После охлаждения образец фильтровали через шприц и разбавляли азотной кислотой, а избыток образца возвращали в реактор. Затем воздушный

барботер и шланг от титратора вставляли в реактор и начинали дозирование реагента и отсчет времени. Образцы отбирали через интервалы времени, заранее определенные экспериментом, в соответствии с той же методологией отбора образцов.

[00317] После завершения эксперимента реактор взвешивали и суспензию центрифугировали для образцов гидроксида или фильтровали в вакууме для образцов карбоната. Затем влажные твердые вещества сушили в течение ночи при 105 °С и раствор хранили в стеклянном флаконе. Показания плотности снимали до и после реакции.

[00318] Чтобы определить, успешно ли эксперимент достиг требуемой чистоты раствора, рассчитывали набор целевых концентраций раствора. Эти целевые значения представлены в таблице 13, и они были рассчитаны с учетом 100 % переноса в конечный осажденный NMC продукт.

Таблица 13: Целевые концентрации раствора. *на основе предположения

	Al*	Cr*	Cu	Fe	Zn*
спецификация NMC	50	10	50	50	50
целевой раствор с 5 % твердых веществ в выщелачивании	3,2	0,6	3,2	3,2	3,2
целевой раствор с 10 % твердых веществ в выщелачивании	6,7	1,3	6,7	6,7	6,7
целевой раствор с 25 % твердых веществ в выщелачивании	20,1	4,0	20,1	20,1	20,1

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние pH

Условия тестирования и обоснование

[00319] Значение pH является критическим параметром для определения эффективности отделения примесных элементов от целевых металлов. Для исследования влияния pH использовали автоматический титратор для дозирования основания (2,5 М NaOH) в исходный раствор для поддержания целевого pH раствора. Образец отбирали после достижения этого целевого pH и после выдерживания этого pH в течение 1 часа. После второго образца регулятор pH доводили до следующего уровня и процесс повторяли. Температуру поддерживали на постоянном уровне 75 °С на протяжении каждого эксперимента. Таким образом, было проведено три эксперимента, результаты наиболее однозначного теста отображены в этом отчете, а другие ссылаются на конкретные пункты.

Результаты и обсуждение

[00320] Основываясь на визуальных наблюдениях и тенденциях при дозировке основания и рН, первое осаждение начинало происходить при рН 3,6-4. После выдерживания раствора при рН 4 в течение одного часа более 90 % Fe и почти весь Al и Cr удалялись из раствора. Дальнейшее повышение рН до 5 приводило к полному удалению Fe, Al и Cr и удалению 65 % примеси Cu. Чтобы полностью удалить Cu, раствор необходимо было увеличить до рН 6, после чего также удаляли 94 % Zn. Чтобы соответствовать описанию условию для раствора цинка в Таблице 11, рН должен был быть увеличен до 6,2. Однако при рН 6,2 наблюдались связанные с этим потери 11 % кобальта, 21 % никеля и 7 % марганца. Повышение рН выше этой точки привело к потере более 90 % никеля, 80 % кобальта и 40 % марганца. Было замечено, что значительная буферизация рН происходила при приблизительно рН 6,4. Следовательно, это верхний предел, который никогда не должен быть превышен, чтобы уменьшить потери целевых металлов.

[00321] Кроме того, было обнаружено, что быстрая дозировка основания до рН 5 приводила к увеличению потерь никеля при более низком рН. При быстром добавлении основания 15 % никеля осаждается вместе с примесными элементами. Поэтому рекомендуется медленно повышать рН в течение 2 часов до рН 5,5. Это значение следует выдерживать в течение 1 часа, чтобы максимизировать осаждение меди. Затем раствор следует увеличить до рН 6,2 и немедленно отделить от раствора. Это основано на наблюдении, что условию с точки зрения цинка и меди выполняются в этот момент, и дальнейшая выдержка при рН 6,2 только увеличивает потери никеля, кобальта и марганца.

Влияние типа основания

Условия тестирования и обоснование

[00322] Используя метод, аналогичный описанному в предыдущем разделе, были проведены два дополнительных теста для изучения альтернативных оснований. Карбонат натрия является идеальным кандидатом для замены NaOH в качестве основания, используемого при удалении примесей, поскольку он одинаково доступен, но обычно дешевле в источнике. Кроме того, карбонатный анион может обеспечивать дополнительные преимущества удаления примесей по сравнению с гидроксидом.

[00323] Второе альтернативное основание, которое было исследовано, представляет собой комбинацию карбоната натрия с твердым карбонатом марганца и основным карбонатом никеля (BNC). Эти химические вещества дешевле и, возможно, доступны на месте, что дает возможность снизить затраты на реагенты. Для этого тестирования добавляли некоторое количество карбоната марганца и BNC в виде твердых

веществ так, что конечный раствор после удаления примеси имел бы соотношение 6:4:2 Ni:Mn:Co, чтобы отразить текущие изменения в установке осаждения NMC. Это представляет собой теоретическое максимальное количество этих соединений, которое должно быть добавлено, поскольку больше не требует дозирования дорогих солей кобальта. Соли металлов добавляли в момент времени 0 и оставляли на 1 час для реакции. После этого добавляли карбонат натрия для дополнительного доведения pH в соответствии с другими экспериментами.

Результаты и обсуждение

[00324] Сравнение результатов, показанных на фиг. 14 и 15, с результатами для NaOH показывает, что между двумя типами оснований нет существенной разницы. В таблице 14 показано сравнение основных точек рассмотрения между двумя основаниями. Оно показывает, что примесные элементы удаляли на тех же стадиях при использовании Na₂CO₃ по сравнению с NaOH. Даже количество целевых металлов, потерянных после осаждения, было постоянным. Таким образом, можно сделать вывод, что осаждение происходит в результате повышения pH, и карбонатный анион не улучшает осаждение. Однако важно отметить, что Na₂CO₃ имеет сильные преимущества с точки зрения обработки материалов. Твердые вещества, образующиеся в процессе осаждения карбоната, осаждаются и фильтруются значительно легче, чем твердые вещества, образующиеся в результате осаждения гидроксида.

Таблица 14: Сравнение типов оснований NaOH и Na₂CO₃. Значения pH указывают точку, в которой были выполнены все условия из таблицы 11

	NaOH	Na ₂ CO ₃
Al pH	от 5 до 5,5	от 5 до 5,5
Cr pH	5	5
Cu pH	6	6
Fe pH	5	5
Zn pH	6,2	6,2
потеря Co	от 11 до 17 %	от 12 до 19 %
потеря Ni	от 21 до 31 %	от 20 до 28 %
потеря Mn	от 7 до 11 %	от 6 до 12 %

[00325] Добавление MnCO₃ и BNC не принесло пользы по сравнению с испытанием только Na₂CO₃ (см. фиг. 16 и 17). Удаление примеси достигалось при том же

pH и до того же уровня. Однако следует отметить, что $MnCO_3$ не полностью растворился, что указывает на то, что он ограничен в своей способности выступать в качестве основания в этой ситуации. Растворение BNC привело к более чем 100 % извлечению никеля, что указывает на то, что предположение о присутствии BNC в тетрагидрате было ошибочным. Можно предположить, что весь BNC растворяется, и теоретически его можно использовать в качестве основания, если молярные соотношения позволяют добавлять дополнительный никель в систему до осаждения NMC.

Влияние двухстадийного осаждения

[00326] Основываясь на результатах экспериментов по осаждению Na_2CO_3 и NaOH, представляется возможным разделить установку на две операции при двух уровнях pH. При первом осаждении при pH 5,5 весь Al, Cr и Fe могут быть удалены вместе с приблизительно 90 % и 10 % Cu и Zn, соответственно. Это может быть достигнуто с минимальными потерями целевых металлов. После этого можно использовать разделение твердой и жидкой фаз для удаления нежелательных малоценных отходов. Затем раствор может быть увеличен до pH 6,2, где оставшиеся Cu и Zn могут быть удалены. Это сопровождалось приблизительно 30% потерей Ni, 20% потерей Co и 10% потерей Mn. Этот материал имеет высокую ценность и может быть собран и переработан на более ранних моментах процесса.

[00327] Чтобы проверить эту концепцию, проводили эксперимент, в котором pH медленно увеличивали до 5,5 в течение приблизительно 1,5 часов с использованием 200 г/л раствора Na_2CO_3 . Затем его выдерживали при этом pH в течение 1 часа перед вакуумной фильтрацией. Затем чистый раствор повторно нагревали и возобновляли дозирование основания до достижения pH 6,2. Его выдерживали в течение 1 часа перед окончательным разделением твердой и жидкой фаз.

Результаты и обсуждение

[00328] В отличие от ожидаемого результата, было замечено, что значительно меньше материала осаждалось при pH 6,2, когда разделение твердой и жидкой фазы было завершено между двумя стадиями. Это наблюдение было подтверждено результатами, представленными на фиг. 18 и 19. Из этих результатов ясно, что включение разделения твердой и жидкой фазы привело к значительно лучшему удержанию Ni, Co и Mn без ущерба для удаления примесей. Результаты этого тестирования относительно одностадийного тестирования Na_2CO_3 приведены в таблице 15.

Таблица 15: Сравнение типов оснований NaOH и Na₂CO₃. Значения pH указывают точку, в которой были выполнены все условия из таблицы 11

	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ 2 стадия
Al pH	от 5 до 5,5	5,5
Cr pH	5	5,5
Cu pH	6	6,2
Fe pH	5	5,5
Zn pH	6,2	6,2
потеря Co	от 12 до 19 %	5 %
потеря Ni	от 20 до 28 %	9 %
потеря Mn	от 6 до 12 %	0 %

Образование соосадка

[00329] Целью этого эксперимента является изучение осаждения NMC - тестирования осаждения примесей в зависимости от pH. Цель состоит в том, чтобы определить подходящий диапазон pH и условия раствора, в которых предшественники NMC могут быть осаждены для достижения соответствующего химического состава для основных элементов (Ni/Co/Mn), будучи при этом селективными в отношении примесей Ca и Mg. Было обнаружено, что в слабощелочном pH диапазоне pH 7,6-8,0 большинство примесных ионов (Ca²⁺ и Mg²⁺) не будут соосаждаться с предшественниками NMC. Результаты показывают, что этот подход возможен для получения предшественников NMC путем корректировки исходного состава NMC в растворе, типа щелочи и количеств.

Эксперимент

[00330] 500 мл исходного раствора NMC (0,2-0,24 М общего NMC, см. фиг. 20 для конкретных образцов) подавали с помощью перистальтического насоса со скоростью 8 мл/мин в 1 л реактор, содержащий 200 мл раствора аммония (0,1 М). Через 3 минуты в тот же реактор при той же скорости потока закачивают 480 мл щелочного раствора (0,20-0,24 М). По истечении 60 минут все оставшиеся жидкости закачивали в реактор. Для нагрева этого реактора до 80 °С в атмосфере инертного газа (N₂) использовали нагревательную плиту. Механическую мешалку с верхним приводом при 800 об/мин использовали для интенсивного перемешивания в реакторе объемом 1 л во время перекачивания переходных металлов и щелочного раствора (1 час). Затем скорость перемешивания остается на уровне 800 об/мин в течение следующих 4 часов до 17:00. В целях безопасности скорость перемешивания в нерабочее время устанавливали на уровне 600 об/мин в течение 15-16 часов. Общее время осаждения составляет 20-21 час. После

этого реактор охлаждали с 80 °C до комнатной температуры. Конечную суспензию фильтровали с помощью вакуумной фильтрации с получением осадка. Конечный pH раствора для разных образцов указан на фиг. 20. Полученный осадок промывали в две стадии. Первая промывка включает репульпирование осадка в 0,1 М раствор NaOH (содержание твердого вещества около 5 %) с помощью магнитного перемешивания при 80 °C в течение 60 минут, после чего разделение твердой и жидкой фазы проводили с помощью вакуумного фильтра. Вторая промывка заключается в репульпировании осадка из первой промывки в 2% раствор NH₃H₂O (содержание твердого вещества около 5 %) с помощью магнитного перемешивания при 80 °C в течение 60 минут, после чего разделение твердой и жидкой фазы проводили с помощью вакуумного фильтра с получением конечного твердого предшественника NMC. Затем предшественники NMC сушили в печи при 105 °C в течение 8-10 часов для отделения свободной влаги. После высушивания осадок отправляют на получение аккумулятора таблеточного типа после литирования. Конечное соотношение NMC в предшественнике приведено на фиг. 20.

[00331] За исключением образца 8, приготовленного с помощью аутентичного раствора выщелачивания, все образцы NMC 44-52 были приготовлены с помощью синтетического исходного раствора NMC, путем растворения сульфатов никеля, кобальта и марганца аналитической степени чистоты в деионизированной (DI) воде. Некоторые из этих синтетических исходных растворов NMC содержат 20 мг/л Ca и 200 мг/л Mg.

[00332] Химические составы исходных растворов NMC содержали 0,2-0,24 М общего Ni+Co+Mn (NMC). Молярное соотношение NMC в исходном растворе NMC указано на метках оси Y на фиг. 20. Например, «NMC 44 (начальное 6,1:1,8:2,1) pH 9,20» на фиг. 20 указывает на то, что исходное соотношение NMC в этом исходном растворе NMC (образец NMC 44) составляет 6,1:1,8:2,1. Кроме того, когда осаждение закончилось, конечный pH раствора был равен 9,20 для «NMC 44 (начальное 6,1:1,8:2,1) pH 9,20» на фиг. 20.

Результаты и обсуждение

[00333] На фиг. 21 показано, что степень осаждения Ca²⁺ и Mg²⁺ (от начальной концентрации исходного раствора 50 и 200 мг/л, соответственно) быстро увеличивается в щелочных областях pH (8,1-9,3) до максимальных 88,6 % Ca и 71,4 % Mg при pH 9,3, в то время как процентное осаждение Ca²⁺ (5-18 %) и Mg²⁺ (1-3 %) остается низким при pH меньше 8.

[00334] На фиг. 22 показано, что процент осаждения Ni²⁺, Co²⁺ и Mn²⁺ довольно высок (98-100 %) при конечном pH более 8,6. В слабощелочной области pH (8-8,2) процентное осаждения Ni²⁺ и Co²⁺ все еще довольно схожее в диапазоне 90-100 %, в то

время как процентное осаждение Mn^{2+} относительно ниже, чем у Ni^{2+} и Co^{2+} , что усложняет осаждение правильного химического состава NMC622. В частности, процент осаждения Mn^{2+} уменьшился с около 80 % до около 70 %, когда начальная концентрация Mn^{2+} увеличилась с $C_{Mn} = 0,02$ М (начальное 6:2:2) до $C_{Mn} = 0,04$ М (начальное 6:3:2) и 0,06 М (начальное 6:4:2). В слабощелочной области pH (7,6-8,0) процентное осаждение Ni^{2+} и Co^{2+} по-прежнему схоже в диапазоне 80-90 %, в то время как процентное осаждение Mn^{2+} составляет около 70 % при начальной $C_{Mn} = 0,06$ М (начальное 6:4:2). Следует обратить внимание, что начальную концентрацию Mn изменяли на протяжении всех тестирований, чтобы попытаться достичь правильной конечной концентрации Mn в осадке.

[00335] Имеются некоторые выпадающие точки данных для процентного осаждения Mn, показанные на фиг. 22. Например, при pH=7,9 (образец NMC 52) процент осаждения Mn^{2+} достиг 94 %, что аналогично значениям Ni^{2+} и Co^{2+} . Этот выброс объясняется окислением Mn с +2 до +4 воздухом в процессе осаждения NMC без газовой защиты N_2 (истощение газового баллона N_2). Другое повторное тестирование (образец NMC 52-R, см. Таблицу 10) с газовой защитой N_2 во время осаждения NMC привело к получению около 70% процента осаждения Mn^{2+} при pH=7,87. Результат подтвердил эту гипотезу. Дальнейшие тестирования эксплуатационных характеристик аккумуляторов для NMC 52 и NMC 52-R могут показать, что защита N_2 во время осаждения NMC имеет важное значение для эксплуатационных характеристик аккумулятора, потому что литература предполагает, что защита N_2 во время осаждения NMC необходима. Другие данные о выбросах при pH=7,7 связаны с утечкой в реакторе осаждения.

[00336] Результаты на фиг. 21 и 22 обеспечивают руководство относительно того, как получить исходный раствор NMC с более высокими концентрациями Mn^{2+} для окончательного достижения соосажденных предшественников NMC с правильными составами коммерческих продуктов при слабощелочной области pH (7,6-8,0), где процент осаждения Ca^{2+} и Mg^{2+} остается низким.

[00337] На фиг. 20 показана взаимосвязь между соотношением NMC в исходном растворе и соотношением NMC в конечном твердом веществе при различном pH осаждения. Соотношение NMC в исходном растворе варьировалось от NMC 6:2:2 до 6:3:2 и 6:4:2, поскольку процент осаждения Mn^{2+} ниже, чем значения Ni^{2+} и Co^{2+} в немного- и слабощелочных областях pH (pH 7,6-8,0), обсуждаемых на фиг. 22. Для экспериментальной практики трудно изначально сохранить точное соотношение NMC, используя аналитические сульфатные соли металлов с различными гидратационными числами. Следовательно, ось Y на фиг. 20 показывает точные начальные соотношения NMC, соответствующие NMC 6:2:2, 6:3:2 и 6:4:2, названия образцов и соответствующий

конечный pH осаждения, в то время как ось X на фиг. 20 показывает конечное соотношение NMC в твердых предшественниках NMC. Результаты показывают, что было получено несколько предшественников NMC, соответствующих коммерческому составу NMC 622, включая образец 8 (pH 9,32), NMC 44 (pH 9,2), NMC 47 (pH 8,63), NMC 37-4 (pH 8,08), NMC 49 (pH 7,7). Существует также много предшественников NMC, конечное соотношение NMC которых соответствует коммерческому NMC 532, включая NMC 37-2 (pH 8,06), NMC 52 (pH=7,9) и NMC 50 (pH 7,77).

Получение материала аккумуляторов

[00338] Очищенный раствор из процесса выщелачивания использовали для осаждения предшественника NMC 622. Конкретные условия соосаждения NMC приведены в экспериментальном разделе ниже. После этого полученный предшественник литировали и прокаливали с получением материала катода NMC 622. Эксплуатационные характеристики аккумулятора этого материала катода NMC 622 могут соответствовать коммерческому материалу катода NMC 622.

Эксперимент – процедура осаждения NMC

[00339] В частности, раствор выщелачивания процесса выщелачивания (образец 8-выщелачивание), очищенный раствор (образец 8-очистка) и конечный раствор (образец 8-финал) перечислены в таблице 16. Чтобы соответствовать химическому составу предшественника NMC 622, дополнительные сульфатные соли Ni и Mn добавляли в очищенный раствор (образец 8-очистка) для получения раствора образца 8-финал, который непосредственно использовали для осаждения NMC.

Таблица 16: Количественный анализ раствора (раствор выщелачивания, очистки и финала)

мг/л	Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
Образец 8 - выщелачивание	47,53	8,85561	51,2	65,48	626,7	6958	30,8	10254	16204	137,1		
Образец 8 - очистка	3,7	6,15850	1,9	0	7,555,8	5250	1081,1	9090	15123	0,4		
Образец 8 - финал	3,7	6,15850	1,9	0	7,555,8	5250	1081,1	9090	15123	0,4		

[00340] Подавали 500 мл исходного раствора NMC (0,2 М общего NMC) с

помощью перистальтического насоса со скоростью 8 мл/мин в 1 л реактор, содержащий 200 мл раствора аммония (0,1 М). По истечении 3 минут в тот же реактор при той же скорости потока начали закачивать 480 мл щелочного раствора (0,208 М). По истечении 60 минут все жидкости закачивали в реактор. Механическую мешалку с верхним приводом при 800 об/мин использовали для перемешивания в реакторе объемом 1 л. Для нагрева этого реактора до 80 °С в атмосфере инертного N₂ использовали нагревательную плиту. Время пребывания осадков составляло в пределах 8-10 часов.

[00341] После этого реактор охлаждали с 80 °С до комнатной температуры. Конечную суспензию фильтровали с помощью вакуумной фильтрации с получением осадка. Финальный рН раствора (или конечный рН) составляет 9,32. Полученный осадок проходил двухстадийную промывку. Первая промывка заключается в репульпировании осадка в 0,1 М раствор NaOH (содержание твердого вещества около 5 %) с помощью магнитного перемешивания при 80 °С в течение 60 минут, после чего проводили разделение твердой и жидкой фазы с помощью вакуумного фильтра. Вторая промывка заключается в репульпировании осадка из первой промывки в 2% раствор NH₃H₂O (содержание твердого вещества около 5 %) с помощью магнитного перемешивания при 80 °С в течение 60 минут, после чего разделение твердой и жидкой фазы проводили с помощью вакуумного фильтра с получением конечного твердого предшественника NMC. Затем предшественники NMC сушили в печи при 105 °С в течение 8-10 часов, которые можно было направить на получение аккумулятора. Конечное соотношение NMC в предшественнике составляет 5,8:2,2:2,1, что находится в диапазоне 6:2:2. Анализ представлен в таблице 17.

Таблица 17: Степени осаждения NMC и анализ твердых веществ предшественника NMC до и после промывки (содержание примесей, измеренное в частях на миллион (млн⁻¹); содержания Ni, Co, Mn, измеренные в массовых процентах, мас.%)

	Концентрация осаждения	Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
Анализ раствора	Степень осаждения NMC, %	нет данны х	88,6 4 %	100, 0 %	нет данны х	нет данны х	нет данны х	71,40 %	99,9 3 %	нет данны х	99,9 8 %	4,72 %	нет данны х
Анализ твердых веществ	без промывки (Образец 8 - финал)	нет данны х	298, 2	10,7 %	0	0	0	934,3	12, %	1172,9	31,5 %	10735, 5	0

В	1-я промывка (Образец 8 - финал)	нет данных	337,3	12,5%	0	0	0	1071,4	14,0%	416,6	36,5%	2182,5	0
	2-я промывка (Образец 8 - финал, конечный продукт)	нет данных	317,4	12,4%	0	0	0	1051,5	13,8%	357,1	35,9%	1984,1	0
	Конечное соотношение NMC в твердом веществе представляет собой 5,8:2,2:2,1												

Результаты – Эксплуатационные характеристики аккумулятора

[00342] Предшественники NMC, полученные вышеуказанными способами, затем литируют с получением активного NMC. Прекурсоры сначала смешивают с 5 мас.% избыточным стехиометрическим соотношением Li_2CO_3 в качестве источника лития. Что касается процесса прокаливания, смесь сначала предварительно прокаливают при низкой температуре 400-500 °C в течение 1 часа, снова измельчают и затем прокаливают при высокой температуре 850-900 °C в течение 10 часов в атмосфере воздуха. Катод получают путем диспергирования активного NMC (80 мас.%), технического углерода (10 мас.%) и поливинилиденфторида (10 мас.%) в N-метил-2-пирролидиноне. Затем суспензию наносят на алюминиевую фольгу с последующей сушкой при 100 °C в течение 24 часов. В качестве электролита используют LiPF_6 (1 М) в EC/DMC (массовое соотношение 1:1). Затем элементы упаковывают в заполненный аргоном перчаточный бокс с использованием литий-металлического анода, и электрохимические характеристики этих элементов проверяют в диапазоне напряжений 3,0-4,4 В.

[00343] Эксплуатационные характеристики аккумулятора для катода образца 8 при 0,2 С показывают, что начальная удельная емкость образца составляла около 163 мАч/г (исходный уровень: 170 мАч/г), и емкость оставалась более 163 после 6 циклов, как показано в таблице 18. Эксплуатационные характеристики аккумулятора сопоставимы с коммерческими батареями NMC 622, емкость которых находится в диапазоне 165-170 мАч/г при той же скорости заряда-разряда. Катод образца также демонстрирует

хорошую кристаллическую структуру с гексагональным упорядочением и низким смешиванием Ni-Li.

Таблица 18: Эксплуатационные характеристики аккумулятора для трех отдельных аккумуляторов с использованием катода образца 8 при 0,2 С

Образец\Цикл	1	2	3	4	5	6
8-элемент 1	161,8	163,5	161,1	163,2	162,3	162,1
8-элемент 2	162,7	163,8	163,6	163,7	164,7	164,2
8-элемент 3	164,8	166,1	163,6	164,4	163,2	162,6
Среднее	163,1	164,5	162,8	163,8	163,4	163,0

Пример 3: Осаждение в присутствии примесей

[00344] Смешанные осадки, содержащие никель, марганец и кобальт (NMC), получали из различных растворов в присутствии широкого спектра примесей. Используемая методика позволила избежать осаждения части или всех присутствующих примесей и, несмотря на присутствие этих примесей в исходном растворе, получить соосадов с электрохимическими свойствами.

[00345] Таблицы 19-32 включают водный исходный раствор и супернатант в соответствии с соотношениями соосаждения из серии испытаний осаждения NMC. При интерпретации этих значений следует отметить, что это соотношение NMC:примесь и, таким образом, чем меньше число, тем выше уровень примеси по отношению к NMC. Следовательно, соотношение, уменьшающееся после осаждения, является доказательством селективности. Таким образом, результаты, показанные в таблицах, демонстрируют селективность для соответствующего элемента.

Таблица 19

Al		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 3	13521	1861
Тестирование 4	12134	122
Тестирование 5	5190	60
Тестирование 6	354598	11630
Тестирование 7	51189	16121
Тестирование 9	218,775	182

Таблица 20

Ca		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 2	192	94
Тестирование 3	260	85
Тестирование 4	258	10
Тестирование 5	1269	9
Тестирование 6	87	4
Тестирование 7	138	59
Тестирование 8	292	111
Тестирование 9	141	9
Тестирование 10	132	5

Таблица 21

B		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 6	39400	1454
Тестирование 8	2651	955
Тестирование 9	3282	130

Таблица 22

Cr		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 6	39400	11630
Тестирование 7	25595	16121

Таблица 23

Cu		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 1	15412,4286	14572
Тестирование 2	898,6875	8396
Тестирование 3	1502,33333	232,625
Тестирование 4	6067	122

Таблица 24

Fe		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 3	6760,5	930,5
Тестирование 4	12134	122
Тестирование 7	51189	16121

Таблица 25

K		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 1	35962,3	1821,5
Тестирование 2	845,8	839,6
Тестирование 5	1427,1	5,8
Тестирование 8	171,4	61,9
Тестирование 9	3,3	0,1
Тестирование 10	1712,7	6,6

Таблица 26

Li		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 8	8615	3341
Тестирование 10	7,96	0,30

Таблица 27

Mg		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 1	53944	14572
Тестирование 2	65	19
Тестирование 3	60	19
Тестирование 4	56	1
Тестирование 5	601	9
Тестирование 6	35	1
Тестирование 7	51	20
Тестирование 8	0,2	0,1

Тестирование 9	53	2
Тестирование 10	133	5

Таблица 28

Na		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 2	138,3	2,1
Тестирование 3	139,4	0,8
Тестирование 4	181,1	0,0
Тестирование 5	2,9	0,0
Тестирование 6	555,8	0,1
Тестирование 7	1137,5	0,9
Тестирование 9	354,8	0,1
Тестирование 10	5,3	0,0

Таблица 29

P		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 7	12797,3	2303,0
Тестирование 9	1381,7	20,6

Таблица 30

Pb		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 2	14379	8396
Тестирование 10	2570	90

Таблица 31

Si		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 6	4488,6	505,7
Тестирование 7	2132,9	1074,7
Тестирование 9	1640,8	56,8

Таблица 32

S		
№ теста	начальное соотношение	конечное соотношение
Тестирование 1	1,69	0,52
Тестирование 2	1,71	0,51
Тестирование 3	1,76	0,58
Тестирование 4	1,70	0,04
Тестирование 5	1,19	0,00
Тестирование 9	1,45	0,06
Тестирование 10	0,76	0,03

[00346] В таблице 33 показана концентрация (в виде соотношения NMC:элемент) в водном исходном растворе (т.е. до соосаждения) широкого спектра элементов. В эту таблицу также включены тестирования аккумуляторов, доказывающие, что эти растворы были способны производить приемлемый соосаждок с электрохимическими характеристиками.

Таблица 33

Название образца	Тестирование									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag						74035			13127	
Al	8299	7190	13521	12134	2854	444210	51189		219	
As						148070			3282	
Ba										
B						49357	3413	2651	3282	
Bi						222105	51189			
Ca		192	260	258	1269	108	138	292	141	132
Cd									74	
Cr				12134	16310	49357	25595		215	
Cu	15412	899	1502	6067	114170				31	
Fe		1598	6761	12134			51189	34460	60	
K	35962	846	15023		1427			171	3	1712
Li		14379	135210					8615		8
Mg	53944	65	60	56	601	43	51	0	53	133
Mo						444210				
Na		138	139	181	3	696	1138		355	5
P	107887		13521		11417		12797	11487	1382	2570
Pb	107887	14379		12134		12692	10238	17230	2387	
Sb						148070			26253	
Se						11105	10238	34460	6563	
Si						5623	2133	204	1641	
Sn						14807	10238	34460	13127	
S	2	2	2	2	1	2	2	0,1	1	1
Ti		14379								
V						444210			205	
W						444210				
Zn		7190			11417	111053		3829		2569
Zr									142	
Начальная емкость батареи (мАч/г)	177	164	131	138	161	163	141	75	95	128

Пример 4: Промышленный масштаб

[00347] Процесс соосаждения был продемонстрирован в промышленном масштабе. В таблице 34 приведена концентрация исходного раствора (концентрация водного исходного раствора) и соответствующее соотношение с точки зрения никеля для каждого из элементов.

Таблица 34

	Концентрация (мг/л)	Ni:элемент
Al	0,4	16522,7
Ca	50,7	133,7
Cd	0,1	112905,0
Co	2006,1	3,4
Cr	0,9	7527,0
Cu	2,1	3256,9
Fe	1,0	6983,8
K	16,9	401,3
Li	52,2	129,7
Mg	348,0	19,5
Mn	5813,7	1,2
Na	16742,6	0,4
Ni	6774,3	1,0
P	10,5	646,4
Pb	4,3	1575,4
S	21155,8	0,3
Zn	12,9	527,2

[00348] Этот раствор соосаждали с использованием субстехиометрического объема карбоната натрия в качестве осадителя. Использование субстехиометрического основания применялось для предотвращения осаждения большей части Ca и Mg во время этого процесса. Эта методика привела к тому, что степеням осаждения Ni, Mn и Co, составляющим 95 %, 80 % и 95 % соответственно. Следовательно, дополнительное количество Mn должно было быть включено в исходный раствор для получения материала, соответствующего условиям.

[00349] Соосадоки из этого процесса подвергали серии стадий промывки водой

и щелочью для удаления Na и S. Конечные полученные количественные анализы маточного раствора и промытого твердого вещества показаны в таблице 35.

Таблица 35

	Конечная концентрация раствора (маточный раствор) (мг/л)	Конечная концентрация твердого вещества (млн ⁻¹)
Влага %		64,9
Al	0,4	0,9
As		
Ca	20,1	65,8
Cd	0,1	1,7
Co	197,4	34747,8
Cr	0,5	1,8
Cu	1,1	13,1
Fe	1,3	9,4
K	129,9	0,0
Li	6,5	0,0
Mg	123,9	131,6
Mn	638,8	36097,2
Na	13606,5	86,7
Ni	453,3	112718,0
P	13,1	13,7
Pb	2,6	1,8
S	11698,2	307,9
Sc		
Zn		3,9

[00350] На основании этих составов конечного раствора и твердых веществ можно увидеть четкое разделение между NMC и примесными элементами, такими как Ca, Mg, Al, Cu, Cr, Fe, K, Na, P и S. Этот результат, продемонстрированный в промышленном масштабе, освещает одну методику, подробно описанную в патенте, для осаждения NMC в присутствии примесей с селективностью к NMC относительно части или всех примесных элементов. Этот материал литировали, прокаливали и формировали в аккумулятор. Этот

аккумулятор показал электрохимические характеристики и достиг 163 мАч/г в качестве начальной емкости.

Пример 5: Промышленный масштаб

[00351] Процесс, описанный в Примере 4, повторяли с включением процесса старения во время осаждения NMC. В таблице 36 подробно описана начальная концентрация и связанное с ней соотношение с точки зрения никеля.

Таблица 36

	Концентрация (мг/л)	Ni:элемент
Al	0,3	95851,5
As	0,7	44550,7
Ca	498,1	63,5
Cd	0,2	131795,8
Co	10065,6	3,1
Cr	0,5	67300,0
Cu	2,8	11378,1
Fe	0,1	316310,0
K	4,5	7029,1
Li	0,1	316310,0
Mg	1305,8	24,2
Mn	10930,1	2,9
Na	20541,9	1,5
Ni	31631,0	1,0
P	2,4	13403,0
Pb	0,1	316310,0
S		
Sc	0,1	316310,0
Zn	0,5	67300,0

[00352] Этот раствор соосаждали стехиометрическим основанием и без избытка Mn. В конце соосаждения раствор выдерживали в резервуаре в течение 48 часов. Преимущество этого заключалось в повторном растворении части осажденного Mg, что повышало эффективность разделения Mg и Ni. Кроме того, такой способ также обеспечивает большую степень контроля над степенью осаждения Mg, который часто

добавляли к продуктам NMC в качестве легирующего вещества для улучшения стабильности цикла. Состав продукта, полученного этим способом, приведен в таблице 37. Этот материал литировали, прокаливали и превращали в аккумулятор для электрохимических испытаний. Тестирование аккумулятора показало начальную емкость 170 мАч/г.

Таблица 37

	Конечная концентрация твердого вещества (млн ⁻¹)
Al	0
Ca	794
Co	121825
Mg	496
Mn	111508
Na	60
Ni	349603
S	1587
Zn	198

Пример 6: Переработка Ni-латеритной руды для непосредственного получения NMC

Выщелачивание:

[00353] Образец никелевой латеритной руды выщелачивали с использованием серной кислоты для получения раствора, подходящего для непосредственного производства материала-предшественника NMC. Количественный анализ используемого материала показан в таблице 38. Используемые условия выщелачивания составляли 1:1 Mg:H₂SO₄ по молям, загрузка 10 % сухих твердых веществ, 6 часов при 80 °C. После выщелачивания 90 % никеля, 80 % магния и различные количества примесных элементов извлекались в раствор. Степени извлечения всех основных элементов представлены на фиг. 23, а состав раствора выщелачивания показан в таблице 39.

Таблица 38 - Элементный состав латерита никеля

Элемент (мас. %)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
Среднее	0,320	0,083	0,04	0,810	0,004	6,910
Элемент (мас. %)	Mg	Mn	Ni	Si	Zn	

Среднее	19,200	0,108	1,278	19,651	0,011
---------	--------	-------	-------	--------	-------

Таблица 39 - Состав раствора выщелачивания латеритной руды

Элемент (мг/л)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
Раствор выщелачивания	101	12	40	46	4	4120	16910	95	1272	293	8

Удаление примесей:

[00354] Затем pH раствора использовали для удаления примесей до уровня, необходимого для селективного соосаждения. Это было достигнуто путем нагревания фильтрата, полученного на предыдущей стадии выщелачивания, и повышения pH с использованием раствора карбоната натрия. Воздух продували в реактор для окисления железа, чтобы способствовать осаждению в виде трехвалентного железа. Одной стадии для этого было недостаточно, поэтому вторую стадию проводили с 30% H₂O₂ в качестве окисляющего агента. После этого твердые вещества отделяли от очищенного раствора. Используемые экспериментальные условия представляли собой: 75 °C при pH 5,5, выдерживание в течение 1 часа, 200 г/л Na₂CO₃ в качестве основания, воздух и 30% H₂O₂, добавленный в качестве окисляющего агента на стадии 2. Состав конечного очищенного раствора проиллюстрирован в таблице 40.

Таблица 40 - Состав раствора после очистки

Элемент (мг/л)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Очищенный раствор	0,3	12,4	28,5	0	0,1	2,4	15380	75,5	677,9	1,7

Соосаждение NMC:

[00355] Перед осаждением NMC концентрацию Ni увеличивали до 2 г/л, и кобальт и марганец регулировали таким образом, чтобы раствор имел молярное соотношение Ni:Mn:Co 6:4:2. Это регулирование соотношения было выполнено с использованием сульфатных солей. Осаждение NMC проводили в соответствии со следующей процедурой: 6 часов дозирования 15% Na₂CO₃ с последующим выдерживанием в течение ночи. Повторяли во второй раз; 75 °C; конечный pH 7,39. Концентрации растворов основных элементов до и после этого процесса приведены в таблице 41.

Таблица 11 - Концентрация раствора до и после осаждения NMC

Элемент (мг/л)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
Скорректированный раствор перед осаждением	11,8	542	15150	744	2160
Конечный раствор после соосаждения	12	357	16710	59,2	920

[00356] Соосадо́к промывали с использованием трехстадийного процесса промывки, который включал промывку вытеснением воды, промывку репульпированием воды, промывку репульпированием гидроксида натрия и промывку слабым аммиаком. Общее извлечение каждого основного элемента после завершения процесса показано на фиг. 24. Состав полученных конечных твердых веществ показан в таблице 42. Эти результаты ясно демонстрируют высокую селективность в отношении NMC Ca/Mg даже в тех случаях, когда концентрация Mg значительно выше, чем у металлов NMC. Это позволит непосредственно использовать источники металлов NMC с низкой чистотой, такие как латериты, для изготовления NMC.

Таблица 42 - Концентрация раствора до и после соосаждения NMC

Элемент (мас.%)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
Окончательно промытое твердое вещество	0,03 %	11,90 %	0,05 %	11,85 %	42,81 %

Результаты тестирования аккумулятора:

[00357] Три катода были получены из образца сооса́дка NMC. Полученная начальная емкость составляла 75 мАч/г с сохранением емкости после 20 циклов на уровне 84 %.

Пример 7: Переработка смешанного сульфидного рудного продукта для непосредственного получения NMC

Выщелачивание:

[00358] Образец сульфидного концентрата выщелачивали с использованием серной кислоты и воздуха для получения раствора, подходящего для непосредственного производства материала-предшественника NMC. Количественный анализ используемого материала показан в таблице 43. Используемые экспериментальные условия представляли

собой: 80 °С, 4 дня, загрузка 10 % сухих твердых веществ, дозирование H₂SO₄ для поддержания pH на уровне 2, скорость потока воздуха 0,5 л/мин. После выщелачивания извлекали 30 % никеля и различные количества примесных элементов. Степени извлечения всех основных элементов представлены на фиг. 25, а состав раствора выщелачивания показан в таблице 44.

Таблица 43 - Элементный состав образца сульфидного концентрата

Элемент (мас. %)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
сульфидный концентрат	0,14 %	0,18 %	0,39 %	0,01 %	0,46 %	39,90 %
Элемент (мас. %)	Mg	Mn	Ni	Si	S	
сульфидный концентрат	0,22 %	0,06 %	12,42 %	0,18 %	20,09 %	

Таблица 44 - Состав раствора выщелачивания после сернокислотного выщелачивания сульфидного концентрата

Элемент (мг/л)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
Раствор выщелачивания	72,6	158,9	131,8	0,9	299	6020
Элемент (мг/л)	Mg	Mn	Ni	Si	S	
Раствор выщелачивания	205,2	5,1	4656	154,1	7730	

Удаление примесей:

[00359] Затем pH раствора использовали для удаления примесей до уровня, необходимого для селективного соосаждения. Это было достигнуто путем нагревания фильтрата, полученного на предыдущей стадии выщелачивания, и повышения pH с использованием раствора карбоната натрия. Воздух продували в реактор для окисления железа, чтобы способствовать осаждению в виде трехвалентного железа. Используемые условия эксперимента были следующими: 75 °С, pH последовательно повышали от 3 до 4, от 5,3 до 6, 200 г/л Na₂CO₃ в качестве основания, воздух барботировали в качестве окисляющего агента.

Осаждение NMC:

[00360] Перед осаждением NMC концентрацию Ni увеличивали и

концентрацию кобальта и марганца регулировали таким образом, чтобы раствор имел молярное соотношение Ni:Mn:Co 6:3:2. Это регулирование соотношения было выполнено с использованием сульфатных солей высокой чистоты. Осаждение NMC проводили в соответствии со следующей процедурой: 6 часов дозирования 5% Na₂CO₃ с последующим выдерживанием в течение ночи, 75 °С, конечный pH 7,85. Концентрации раствора до и после этого процесса приведены в таблице 45.

Таблица 45 - Концентрация раствора до и после осаждения NMC

Элемент (мг/л)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S
Скорректированный раствор перед соосаждением	104	852	116	1213	2799	44490
Конечный раствор после соосаждения	99	130	114	795	497,4	44050

[00361] После этого соосадов промывали с использованием трехстадийного процесса промывки, который включал промывку вытеснением воды, промывку репульпированием водой, промывку репульпированием гидроксидом натрия и промывку слабым аммиаком. Общее извлечение каждого основного элемента после завершения процесса показано на фиг. 26. Состав полученных конечных твердых веществ показан в таблице 46.

Таблица 46 – Состав твердого вещества для окончательно промытого твердого вещества NMC

Элемент (мас.%)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
Окончательно промытое твердое вещество	0,04 %	13,45 %	0,0 %	13,04 %	39,9 %

Пример 8: Пример выщелачивания смеси кобальтового концентрата и черной массы

[00362] Выщелачивали 50% смесь кобальтового концентрата и черной массы с использованием SO₂ с получением раствора, подходящего для непосредственного получения NMC. Количественный анализ используемого материала показан в таблице 47. Используемыми экспериментальными условиями были: 55 °С, 2 часа 40 минут, загрузка 5 % сухих твердых веществ, барботаж SO₂ с получением 200 % стехиометрического количества в течение 2 часов. После выщелачивания извлекали 30 % никеля и различные

количества примесных элементов. Степени извлечения всех основных элементов представлены на фиг. 27, а состав раствора выщелачивания показан в таблице 48.

Таблица 47 - Элементный состав смешанного образца 50 % кобальтового концентрата 50 % черной массы

Элемент (мас. %)	Al	Ca	Co	Cr	Cu
Смесь	0,2 %	0,0 %	11,6 %	0,0 %	0,2 %
Элемент (мас. %)	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Смесь	0,3 %	0,0 %	12,8 %	28,2 %	0,2 %

Таблица 48 - Состав раствора выщелачивания после сернокислотного выщелачивания смешанного кобальтового концентрата/черной массы

Элемент (мг/л)	Al	Ca	Co	Cr	Cu
Раствор выщелачивания	27,7	7,1	4104	0	30,9
Элемент (мг/л)	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Раствор выщелачивания	48,2	4,8	4611	10923	43,5

[00363] После этого pH раствора увеличивают до 5,5 при барботировании воздухом. Это условие должно поддерживаться в течение по меньшей одного часа, чтобы обеспечить достаточное время для осаждения Fe. Этот процесс следует использовать для удаления достаточных уровней примесей, таких как Al, Fe, Cu, Cr и Zn, чтобы можно было использовать селективное осаждение. Затем этот раствор должен иметь молярные соотношения Ni, Mn и Co, доведенные до 6:2:2, и в этот момент он будет пригоден для получения NMC.

Пример 9: Промывка соосадка

[00364] Сразу после соосаждения образовавшиеся твердые вещества подвергают последовательной промывке, которая может включать промывку водой, основанием (карбонатом, гидроксидом или аммиаком) или кислотой. Точный выбранный режим промывки зависит от присутствующих примесей. В этом примере в промышленном масштабе была получена партия влажного NMC весом около 1 тонны. Затем ее подвергли промывке водой в соотношении 60:1 вода:сухие твердые вещества по массе, с последующей ресуспендирующей промывкой едкой щелочью при 7 % твердых веществ с использованием

10% раствора гидроксида натрия, с последующей окончательной промывкой водой в соотношении 40:1 вода:сухие твердые вещества по массе. Анализы этой последовательной процедуры показаны в таблице 49. Стадии промывки успешны при удалении некоторых примесных элементов и улучшении соотношения NMC:примесь для примесных элементов, таких как Ca, Cu, K, Mg, Na, S и Zn.

Таблица 49

	Влага (%)	Ca	Co	Cu	K	Li
Непромытый	71,7	122	11170	5	36	1
Промывка водой	76,4	13	10723	4	0	1
Промывка щелочью	79,6	43	11653	4	10	8
Промывка водой	77,7	55	11391	5	0	2
	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
Непромытый	508	12206	15027	101992	22919	6
Промывка водой	45	12400	90	98753	9574	5
Промывка щелочью	60	13426	999	104828	406	4
Промывка водой	64	13279	105	103858	258	4

[00365] Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют значения, общепринятые специалистами в области техники, к которой принадлежит изобретение.

[00366] В настоящем описании и формуле изобретения (если таковые имеются) слово «содержащий» и его производные, включая «содержит» и «содержат», включают каждое из указанных целых чисел, но не исключают включения одного или более дополнительных целых чисел.

[00367] Во всем настоящем описании ссылка на «один вариант осуществления» или «вариант осуществления» означает, что конкретный признак, структура или отличительный признак, описанные в связи с вариантом осуществления,

включены в по меньшей мере один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, появление фраз «в одном варианте осуществления» или «в варианте осуществления» в различных местах в этом описании не обязательно относится к одному и тому же варианту осуществления. Кроме того, отдельные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим образом в одной или более комбинациях.

[00368] В соответствии с законодательством изобретение описано языком, более или менее специфичным для структурных или методических признаков. Следует понимать, что изобретение не ограничено конкретными признаками, показанными или описанными, поскольку описанные в настоящем документе средства включают предпочтительные формы реализации изобретения. Таким образом, изобретение заявлено в любой из его форм или модификаций в пределах надлежащего объема прилагаемой формулы изобретения (если таковая имеется), соответствующим образом интерпретированной специалистами в данной области техники.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения соосадка, где указанный соосадок содержит по меньшей мере два металла, выбранных из никеля, кобальта и марганца, причем способ включает:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь, где указанная по меньшей мере одна примесь выбрана из группы, состоящей из: мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, ванадия, лантана, лантаноидов, актиния, актинидов, титана, скандия, железа, цинка, циркония, серебра, вольфрама, молибдена, платины, рубидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия и ниобия или их комбинации; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до менее 10, чтобы обеспечить: (а) соосадок, содержащий указанные по меньшей мере два металла; и (б) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

2. Способ по п. 1, где молярное соотношение в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к общему количеству примесей составляет менее 200000:1.

3. Способ по п. 1, где молярное соотношение в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к общему количеству примесей составляет менее 200:1.

4. Способ по любому из пп. 1-3, где молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочноземельных металлов в водном исходном растворе составляет менее 200:1.

5. Способ по любому из пп. 1-4, где молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к металлическим и металлоидным примесям составляет менее 500000:1.

6. Способ по любому из пп. 1-5, где на стадии (ii) рН исходного раствора доводят до значения от около 6,2 до 9,2.

7. Способ по любому из пп. 1-6, где перед стадией (i) способ включает: обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере один металл, выбранный из никеля, кобальта и марганца, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по

меньшей мере некоторое количество по меньшей мере одного металла в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере одного металла в форме их сульфида;

обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанный по меньшей мере один металл, где рН водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет рН от около -1 до около 6, и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере два металла в степени окисления 2,

где указанный продукт выщелачивания используют для обеспечения водного исходного раствора.

8. Способ по любому из пп. 1-7, где исходный раствор содержит Co(II) , Mn(II) и Ni(II) .

9. Способ по любому из пп. 1-8, где рН исходного раствора со стадии (i) составляет от 2,0 до 4,0.

10. Способ по любому из пп. 1-9, где стадия (i) включает отделение твердых примесей от исходного раствора с использованием по меньшей мере одного способа разделения, выбранного из группы, состоящей из декантации, центрифугирования, фильтрации, цементации и осаждения или их комбинации.

11. Способ по любому из пп. 1-10, где стадия (i) включает удаление растворенных примесей из исходного раствора с использованием по меньшей мере одного способа разделения, выбранного из группы, состоящей из: ионного обмена, осаждения, адсорбции и абсорбции или их комбинации.

12. Способ по любому из пп. 1-11, дополнительно включающий добавление одного или более из кобальта, марганца и никеля к исходному раствору для регулирования соотношений никеля, кобальта и марганца для обеспечения требуемого молярного соотношения в соосадке.

13. Способ по п. 12, где требуемое соотношение никель:кобальт:марганец

составляет около 1:1:1.

14. Способ по п. 12, где требуемое соотношение никель:кобальт:марганец составляет около 6:2:2.

15. Способ по любому из пп. 1-14, дополнительно включающий декантацию и/или фильтрацию для выделения соосадка.

16. Способ по п. 15, включающий по меньшей мере одну стадию промывки соосадка.

17. Способ по п. 16, где по меньшей мере одну стадию промывки осуществляют путем щелочной, водной, кислотной или аммиачной промывки.

18. Способ по любому из пп. 1-17, дополнительно включающий добавление лития к соосадку.

19. Способ по любому из пп. 1-18, включающий сушку соосадка.

20. Способ по п. 19, где указанную сушку проводят при температуре от около 80 до около 150 °C и/или указанную сушку проводят в течение по меньшей мере 5 часов.

21. Соосадок по меньшей мере двух металлов, выбранных из никеля, кобальта и марганца, полученный способом по любому из пп. 1-20.

22. Способ получения соосадка, где указанный соосадок содержит по меньшей мере два металла, выбранных из никеля, кобальта и марганца, причем способ включает:

(i) обеспечение водного исходного раствора, содержащего указанные по меньшей мере два металла и по меньшей мере одну примесь; и

(ii) доведение рН исходного раствора до значения от около 6,2 до около 11, чтобы обеспечить: (a) соосадок, содержащий указанные по меньшей мере два металла; и (b) супернатант, содержащий указанную по меньшей мере одну примесь.

23. Способ получения продукта выщелачивания, содержащего по меньшей мере два металла, выбранных из никеля, кобальта и марганца, включающий:

А. обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере два металла, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере двух металлов в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

и

неокисленный исходный материал содержит по существу все по меньшей мере два металла в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере двух металлов в форме их сульфида;

В. обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанные по меньшей мере два металла, где рН водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет рН от около 1 до около 7, и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере два металла в степени окисления 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ
с изменениями по ст. 34(2)(b) PCT

1. Способ получения соосадка, включающий:

доведение рН водного исходного раствора, содержащего по меньшей мере два металла и примеси, до значения рН от около 6,2 до менее 10, чтобы обеспечить соосаждение и супернатант, и

отделение соосадка от супернатанта;

где:

- по меньшей мере два металла выбраны из никеля, кобальта и марганца;

- примеси представляют собой по меньшей мере одну примесь, выбранную из группы, состоящей из: мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, ванадия, лантана, лантаноидов, актиния, актинидов, титана, скандия, железа, цинка, циркония, серебра, вольфрама, молибдена, платины, рубидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия и ниобия или их комбинации;

- в водном исходном растворе массовое соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям составляет менее 50000:1;

- указанный соосаждение содержит:

- никель, когда он присутствует в водном исходном растворе;

- кобальт, когда он присутствует в водном исходном растворе; и

- марганец, когда он присутствует в водном исходном растворе; и

- указанный супернатант содержит по меньшей мере одну из указанных примесей, где указанный супернатант содержит более 10 мг/л никеля, кобальта или марганца.

2. Способ по п. 1, где указанные примеси представляют собой по меньшей мере одну примесь, выбранную из группы, состоящей из: мышьяка, алюминия, бария, кадмия, углерода, кальция, магния, хрома, меди, свинца, кремния, ванадия, лантана, лантаноидов, актиния, актинидов, титана, скандия, железа, цинка, циркония, серебра, вольфрама, молибдена, платины, рубидия, олова, сурьмы, селена, висмута, бора, иттрия и ниобия или их комбинации.

3. Способ по п. 1 или п. 2, где массовое соотношение в водном исходном растворе по меньшей мере двух металлов к примесям составляет менее 5000:1.

4. Способ по любому из пп. 1-3, где молярное соотношение по меньшей мере двух металлов к примесям щелочноземельных металлов в водном исходном растворе составляет менее 200:1.

5. Способ по любому из пп. 1-4, где молярное соотношение по меньшей мере

двух металлов к металлическим и металлоидным примесям составляет менее 500000:1.

6. Способ по любому из пп. 1-5, где рН исходного раствора доводят до значения от около 6,2 до 9,2.

7. Способ по любому из пп. 1-6, где исходный раствор содержит кобальт, марганец и никель.

8. Способ по любому из пп. 1-7, где перед стадией доведения рН водного исходного раствора способ включает:

обеспечение исходной смеси, содержащей по меньшей мере один металл, выбранный из никеля, кобальта и марганца, причем указанная исходная смесь представляет собой одно из окисленного исходного материала, восстановленного исходного материала или неокисленного исходного материала, где:

окисленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления больше 2, чем в степени окисления меньше 2;

восстановленный исходный материал имеет большее количество по меньшей мере одного металла в степени окисления меньше 2, чем в степени окисления больше 2, или содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по меньшей мере некоторое количество по меньшей мере одного металла в форме их сульфида; и

неокисленный исходный материал содержит по существу весь по меньшей мере один металл в степени окисления 2 и по существу никакой из по меньшей мере одного металла в форме их сульфида;

обработку исходной смеси водным раствором с образованием продукта выщелачивания, содержащего указанный по меньшей мере один металл, где рН водного раствора является таким, что продукт выщелачивания имеет конечный рН от около 1 до около 6, и где:

если исходная смесь представляет собой окисленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, который содержит восстанавливающий агент; и

если исходная смесь представляет собой восстановленный исходный материал, обработка дополнительно включает добавление реагента, содержащего окисляющий агент;

при этом продукт выщелачивания содержит по меньшей мере один из никеля, кобальта и марганца в степени окисления 2,

где указанный продукт выщелачивания используют для обеспечения водного исходного раствора.

9. Способ по любому из пп. 1-8, где супернатант содержит более 1000 мг/л

никеля, кобальта или марганца.

10. Способ по любому из пп. 1-9, где перед стадией доведения рН водного исходного раствора способ включает отделение твердых примесей от исходного раствора с использованием по меньшей мере одного способа разделения, выбранного из группы, состоящей из декантации, центрифугирования, фильтрации, цементации и осаждения или их комбинации.

11. Способ по любому из пп. 1-10, где перед стадией доведения рН водного исходного раствора способ включает удаление растворенных примесей из исходного раствора с использованием по меньшей мере одного способа разделения, выбранного из группы, состоящей из: ионного обмена, осаждения, адсорбции и абсорбции или их комбинации.

12. Способ по любому из пп. 1-11, где перед стадией доведения рН водного исходного раствора способ дополнительно включает добавление одного или более из кобальта, марганца и никеля к исходному раствору для регулирования соотношений никеля, кобальта и марганца для обеспечения требуемого молярного соотношения в соосадке.

13. Способ по п. 12, где требуемое соотношение составляет 1:1:1 никель:кобальт:марганец, 6:2:2 никель:кобальт:марганец, 2:1:1 никель:кобальт:марганец, 3:1:1 никель:кобальт:марганец, 4:1:1 никель:кобальт:марганец, 5:1:1 никель:кобальт:марганец, 6:1:1 никель:кобальт:марганец, 7:1:1 никель:кобальт:марганец, 8:1:1 никель:кобальт:марганец, 9:1:1 никель:кобальт:марганец, 10:1:1 никель:кобальт:марганец, 5:3:2 никель:кобальт:марганец, 9:0,5:0,5 никель:кобальт:марганец или 83:5:12 никель:кобальт:марганец.

14. Способ по любому из пп. 1-13, где стадия отделения соосадка от супернатанта включает декантацию и/или фильтрацию для выделения соосадка.

15. Способ по п. 14, включающий по меньшей мере одну стадию промывки соосадка.

16. Способ по п. 15, где по меньшей мере одну стадию промывки осуществляют путем щелочной, водной, кислотной или аммиачной промывки.

17. Способ по любому из пп. 1-16, дополнительно включающий смешивание соосадка с литием для обеспечения смеси.

18. Способ по п. 17, дополнительно включающий стадию прокаливания указанной смеси.

19. Способ по п. 18, где прокаленный литированный соосадок обеспечивает эксплуатационные характеристики аккумулятора выше 10 мАч/г.

20. Способ по любому из пп. 1-19, где соосадак содержит:

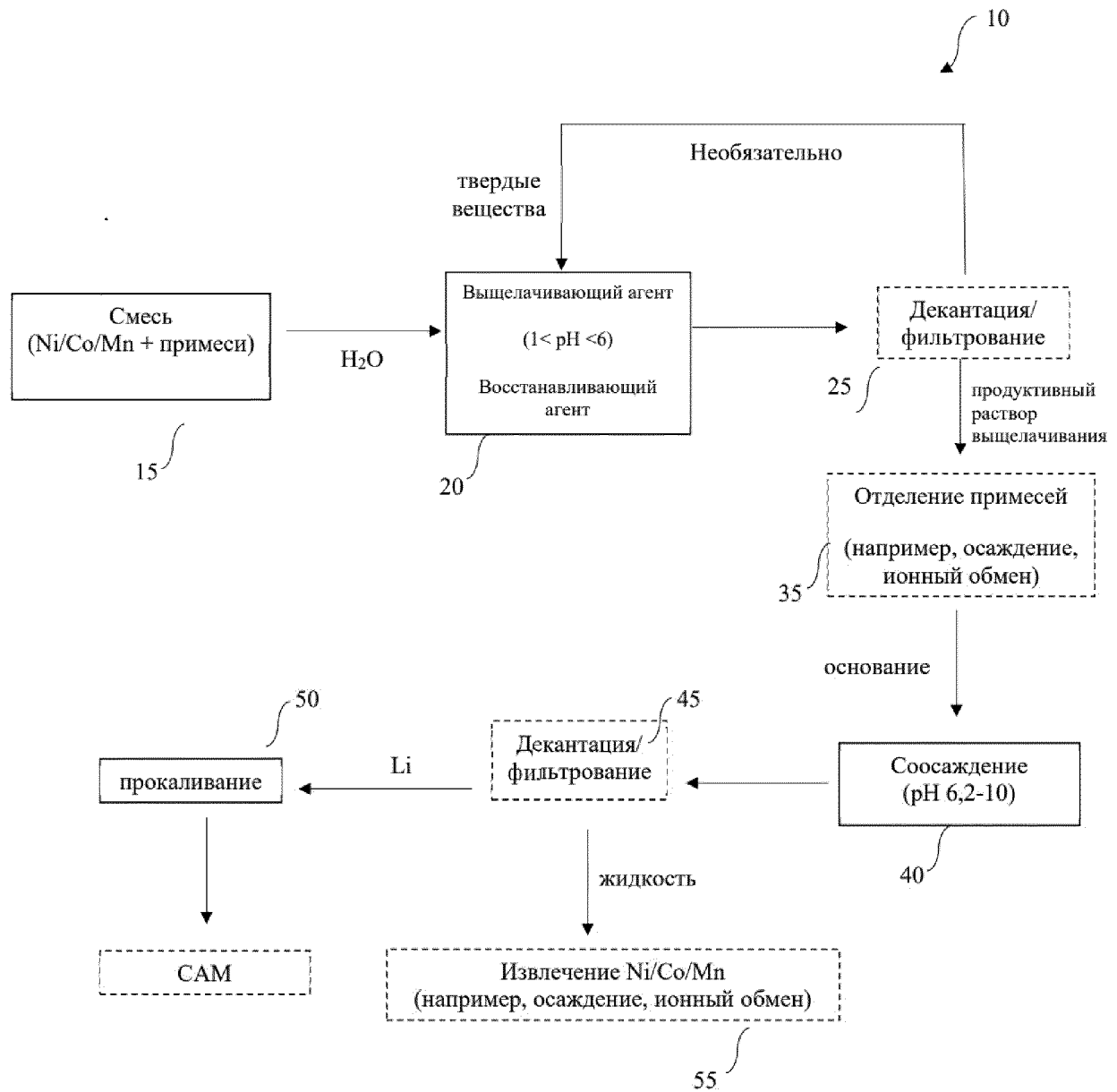
(a) менее 10000 млн^{-1} щелочноземельных металлов в расчете на сухие твердые вещества;

(b) менее 10000 млн^{-1} металлических и металлоидных примесей в расчете на сухие твердые вещества.

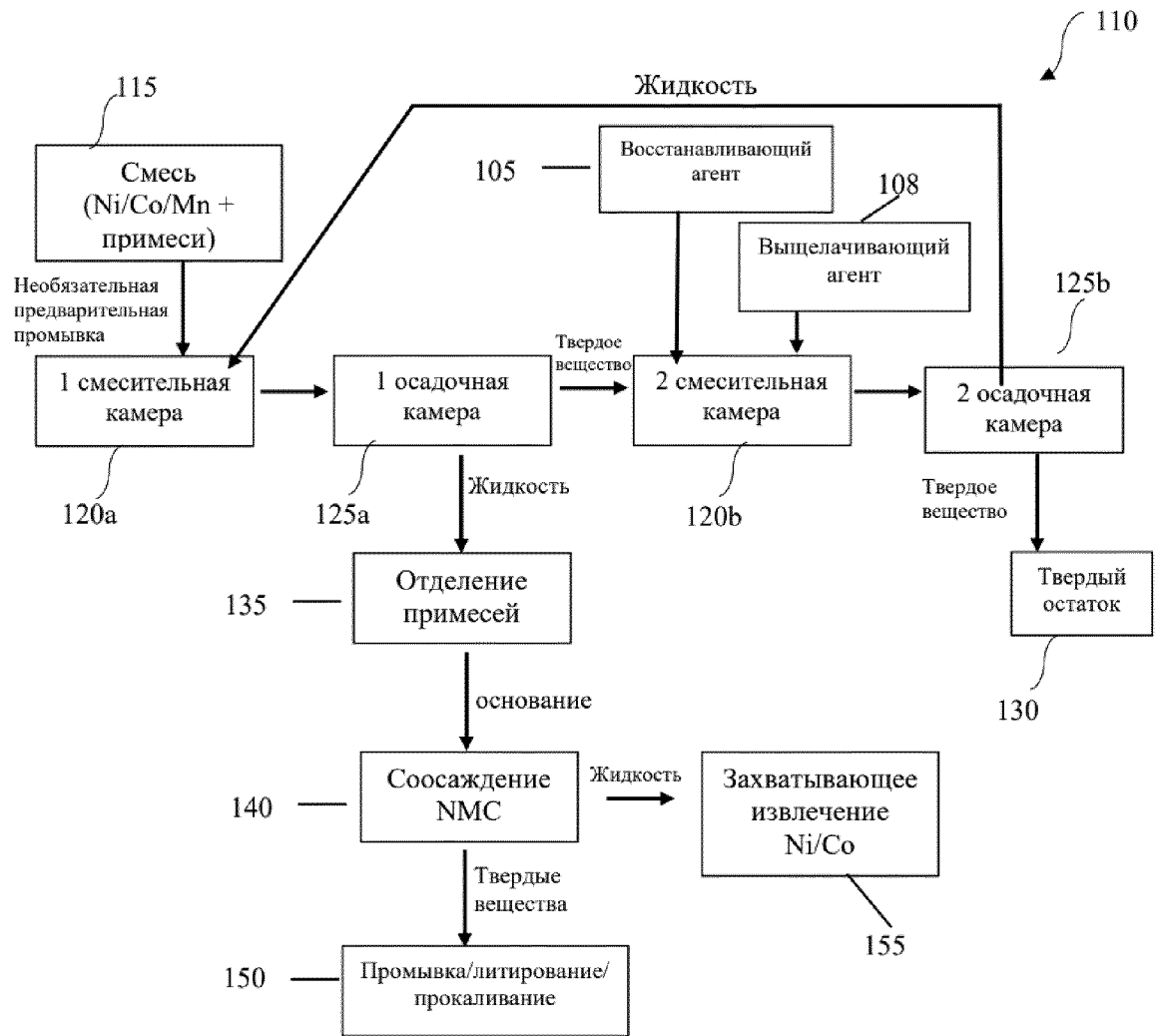
21. Способ по любому из пп. 1-20, дополнительно включающий удаление из супернатанта оставшегося никеля, и/или кобальта, и/или марганца путем осаждения и/или ионного обмена.

22. Способ по любому из пп. 1-21, где стадия доведения рН водного исходного раствора включает добавление осадителя к водному исходному раствору, где указанный агент осаждения добавляют в субстехиометрическом количестве относительно по меньшей мере двух металлов.

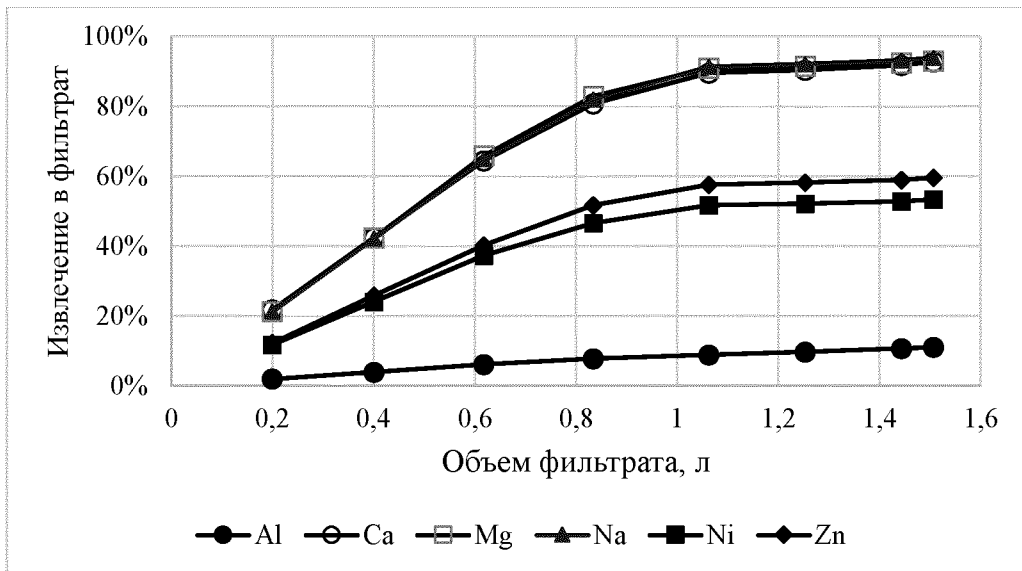
23. Способ по любому из пп. 1-22, дополнительно включающий промывку соосадка, где по меньшей мере 1 % по меньшей мере одной из указанных примесей из водного исходного раствора присутствует в промывочном растворе после промывки соосадка.



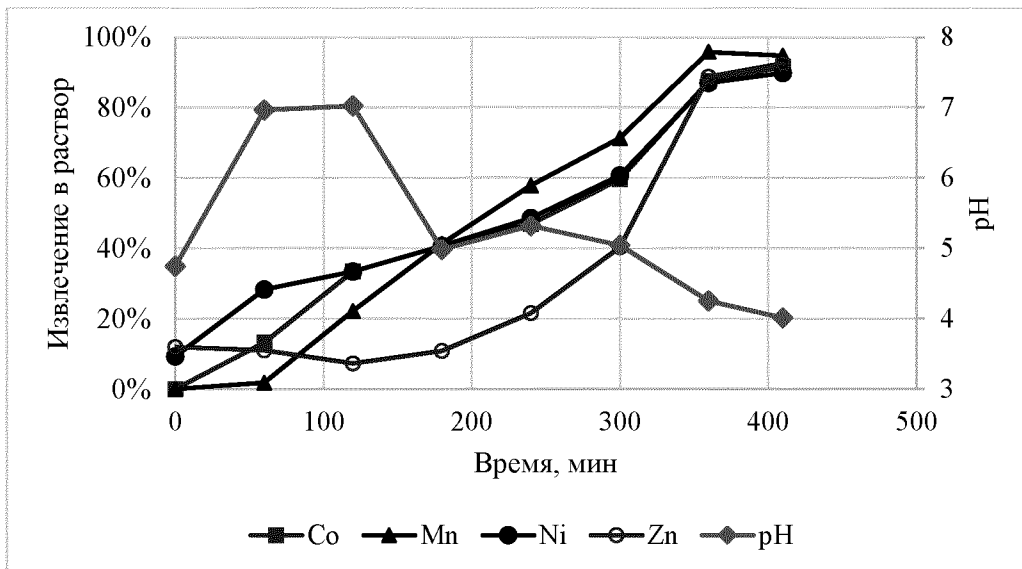
ФИГ. 1



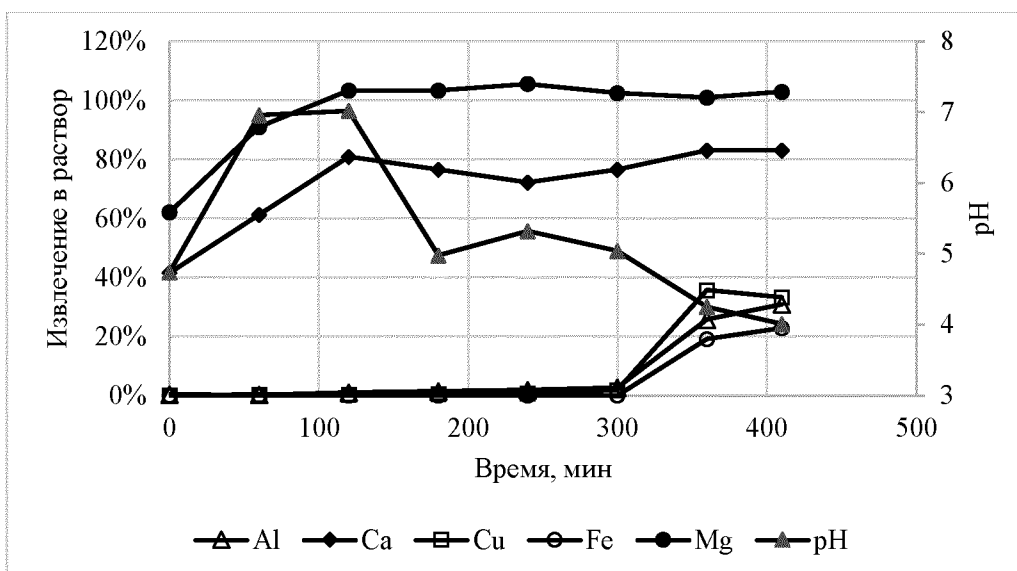
ФИГ. 2



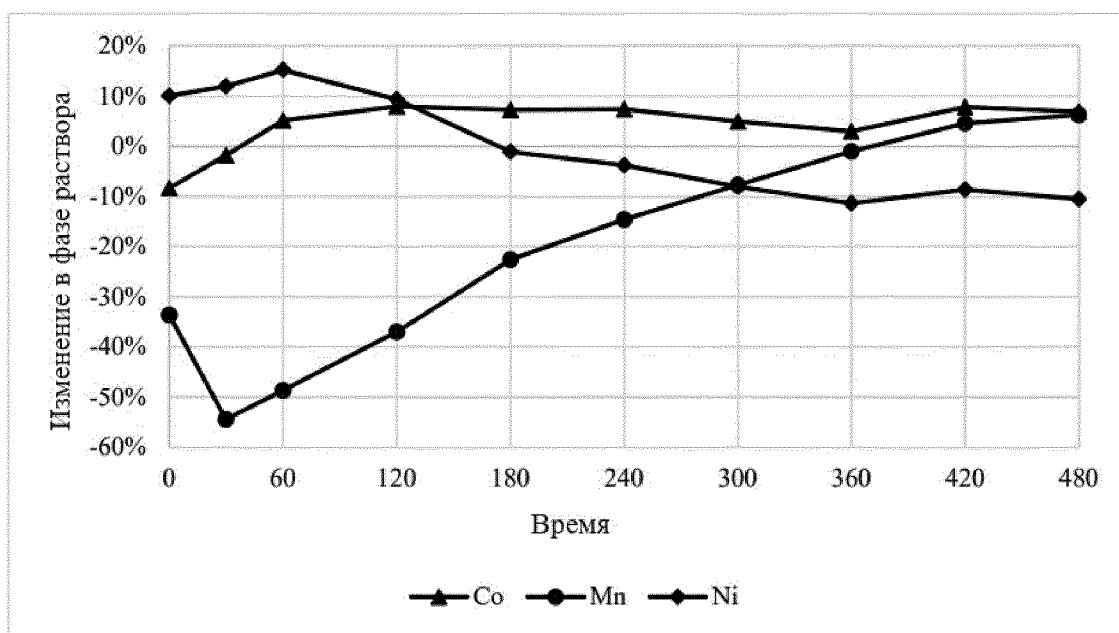
ФИГ. 3



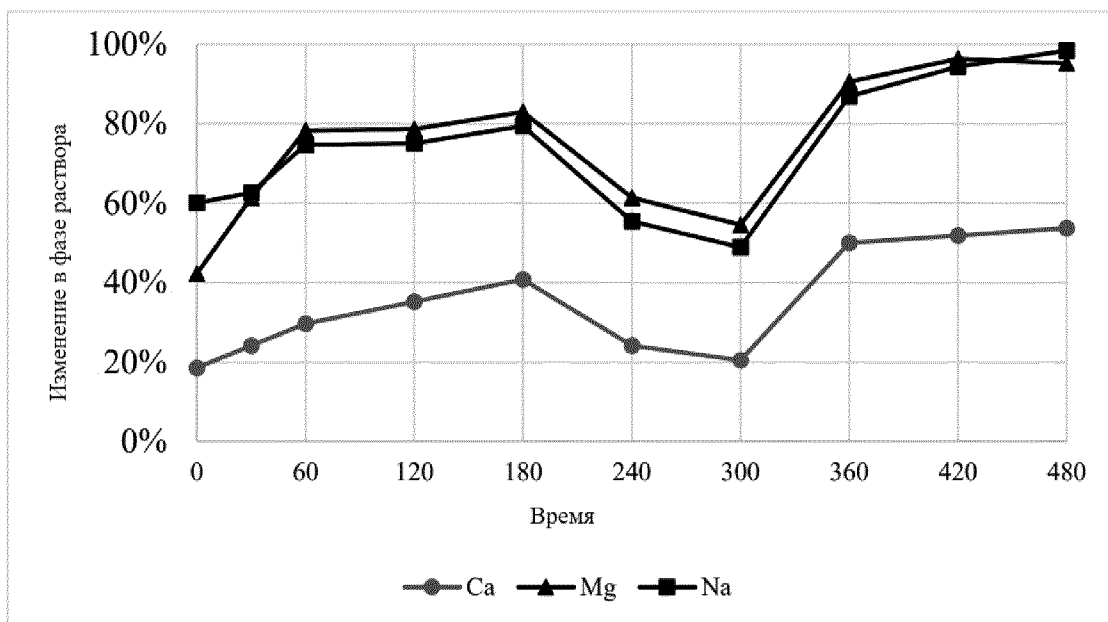
ФИГ. 4а



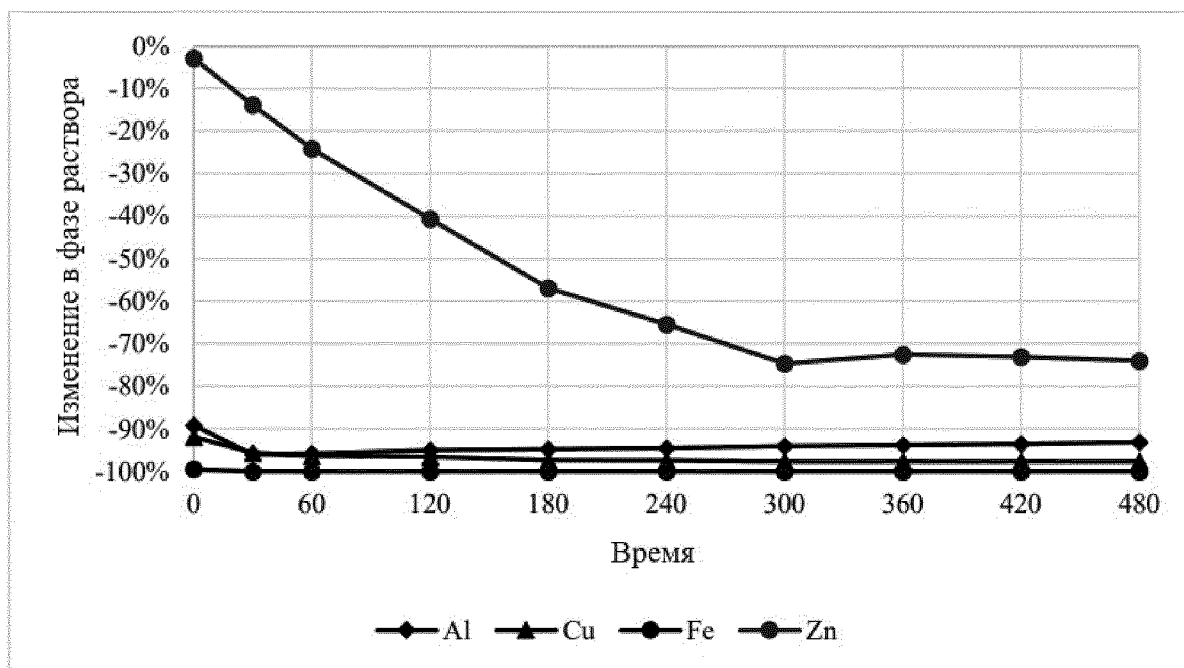
ФИГ. 4b



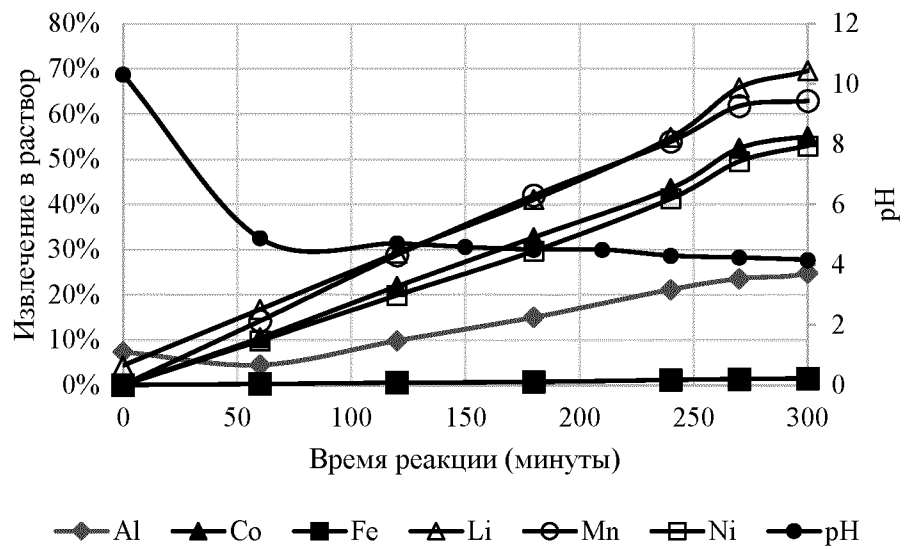
ФИГ. 5a



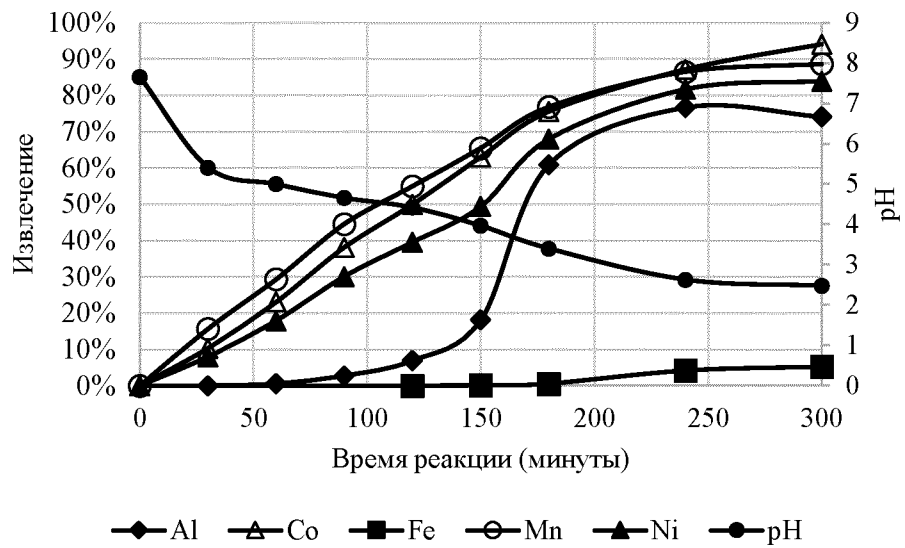
ФИГ. 5b



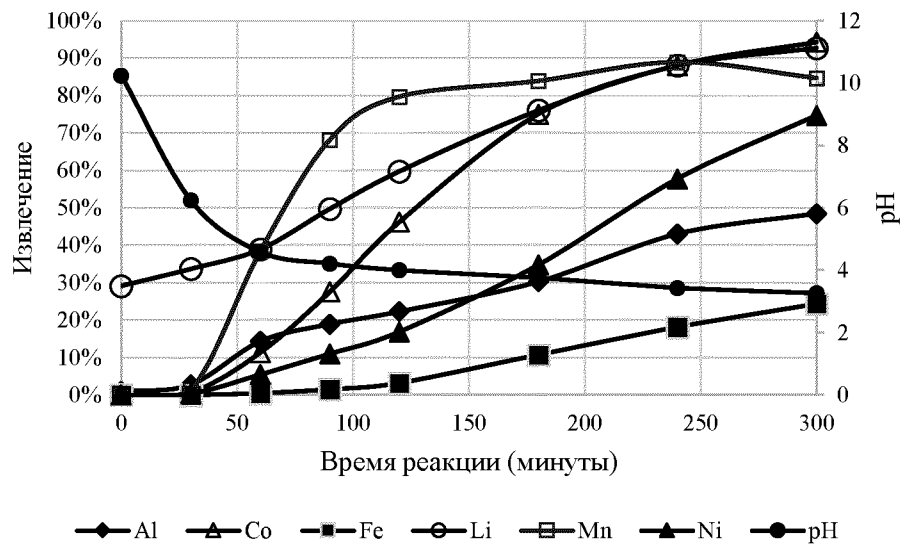
ФИГ. 5c



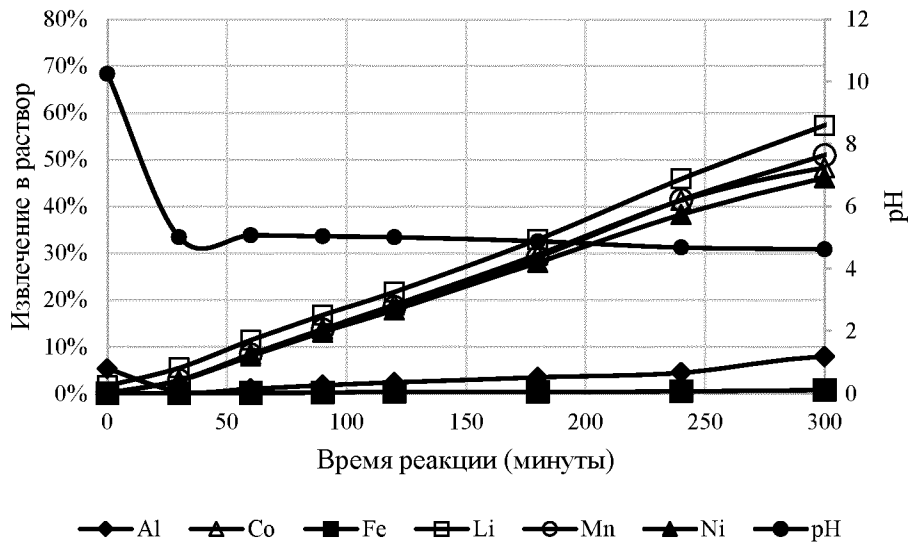
ФИГ. 6а



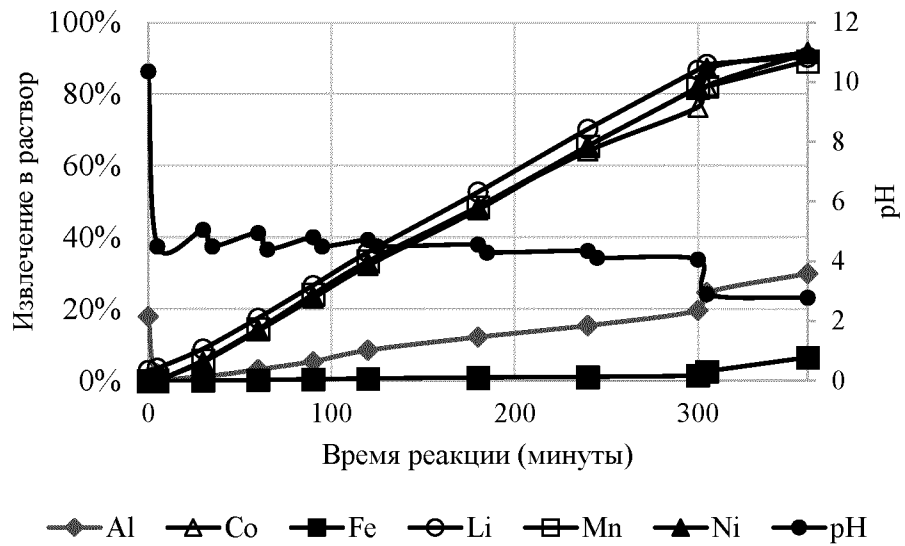
ФИГ. 6б



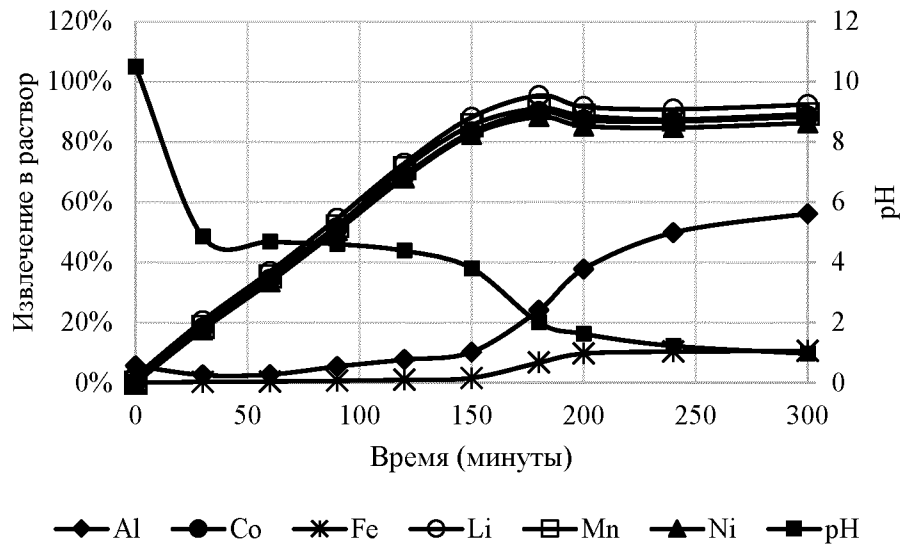
ФИГ. 6с



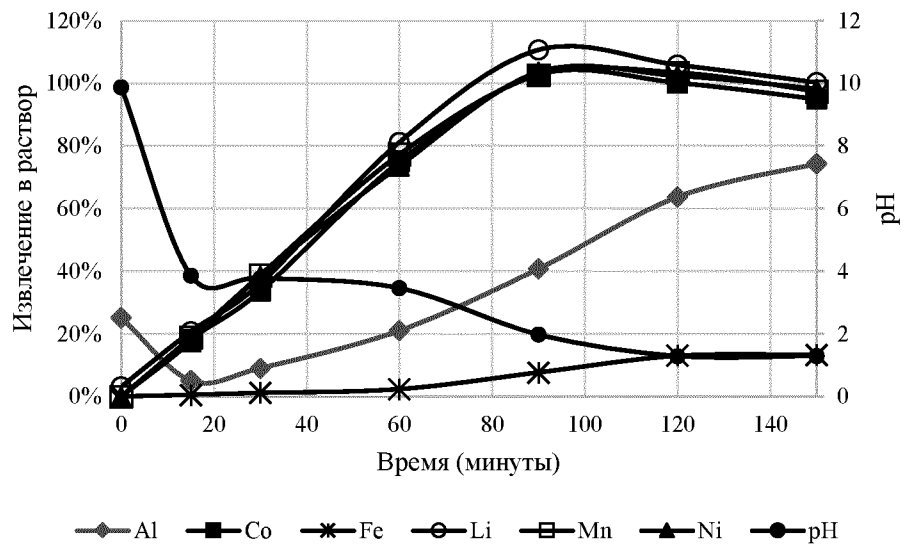
ФИГ. 6d



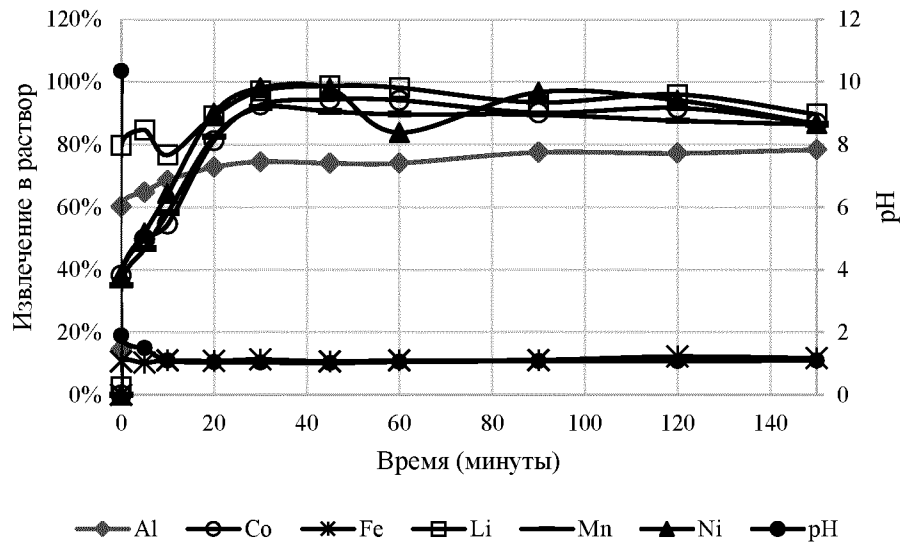
ФИГ. 7а



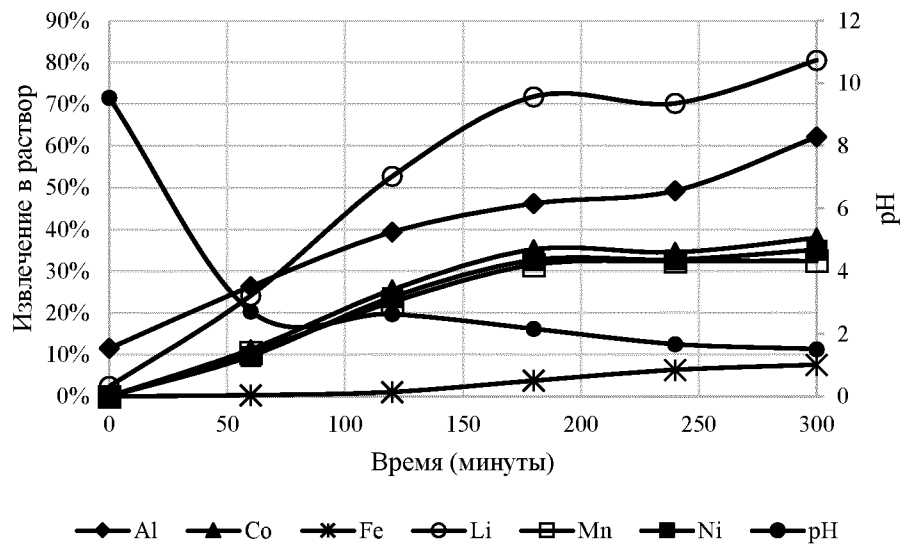
ФИГ. 7б



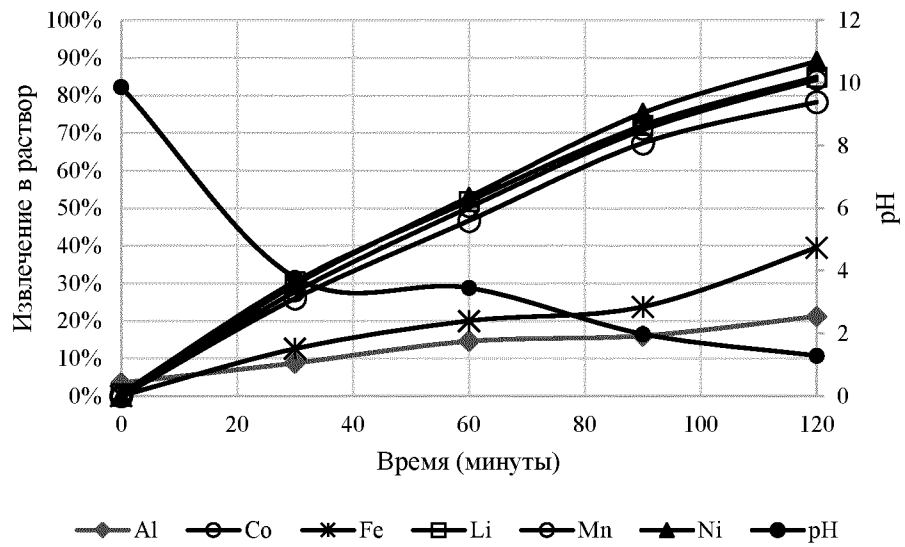
ФИГ. 7с



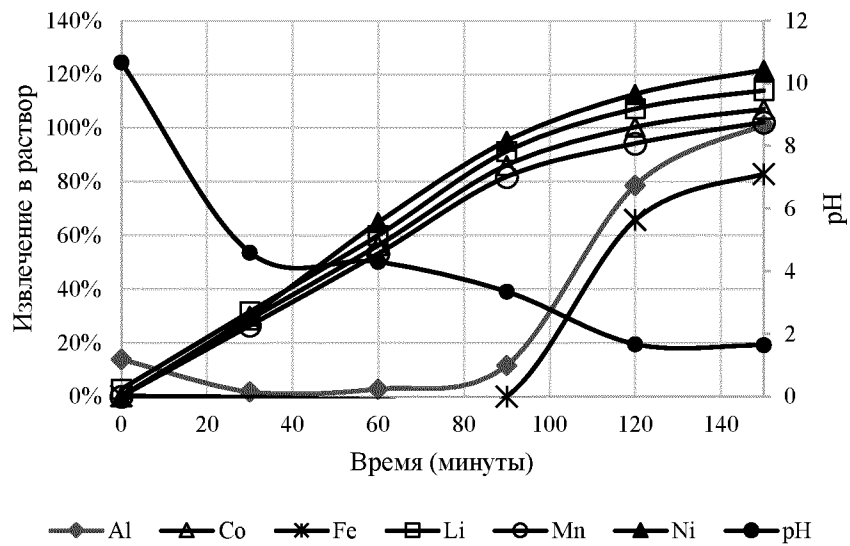
ФИГ. 7d



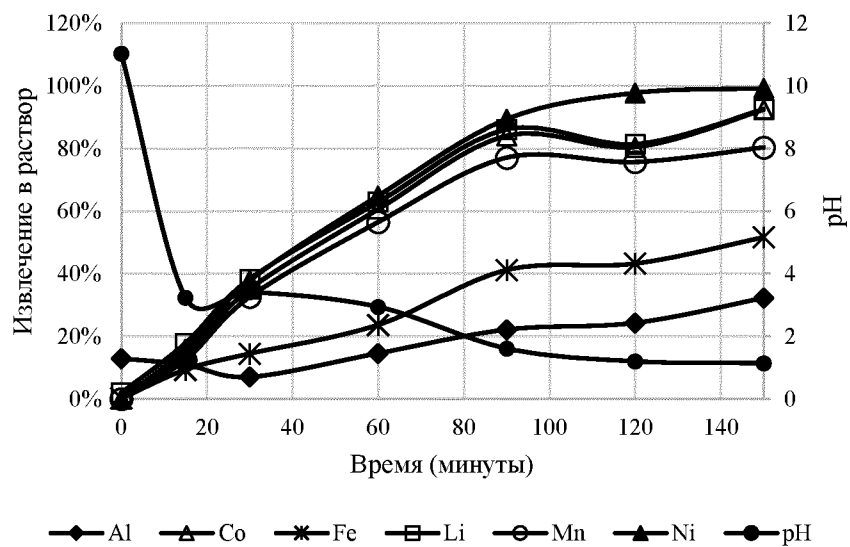
ФИГ. 7е



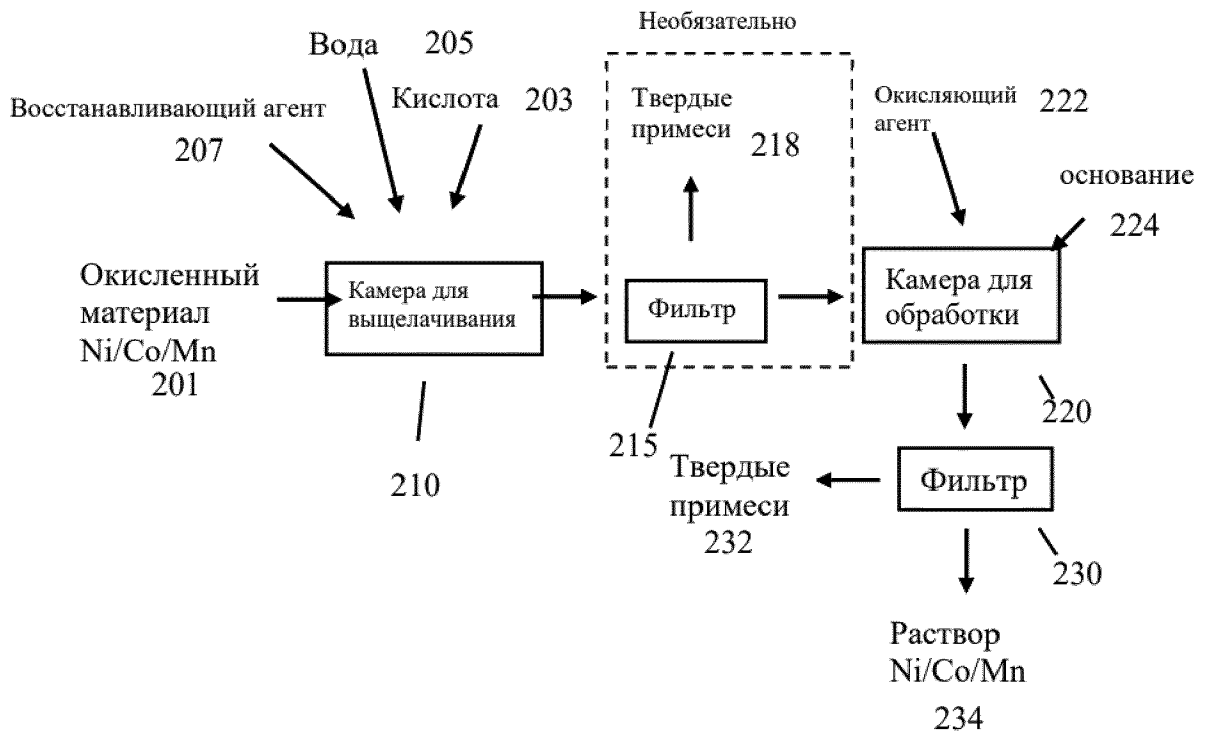
ФИГ. 8



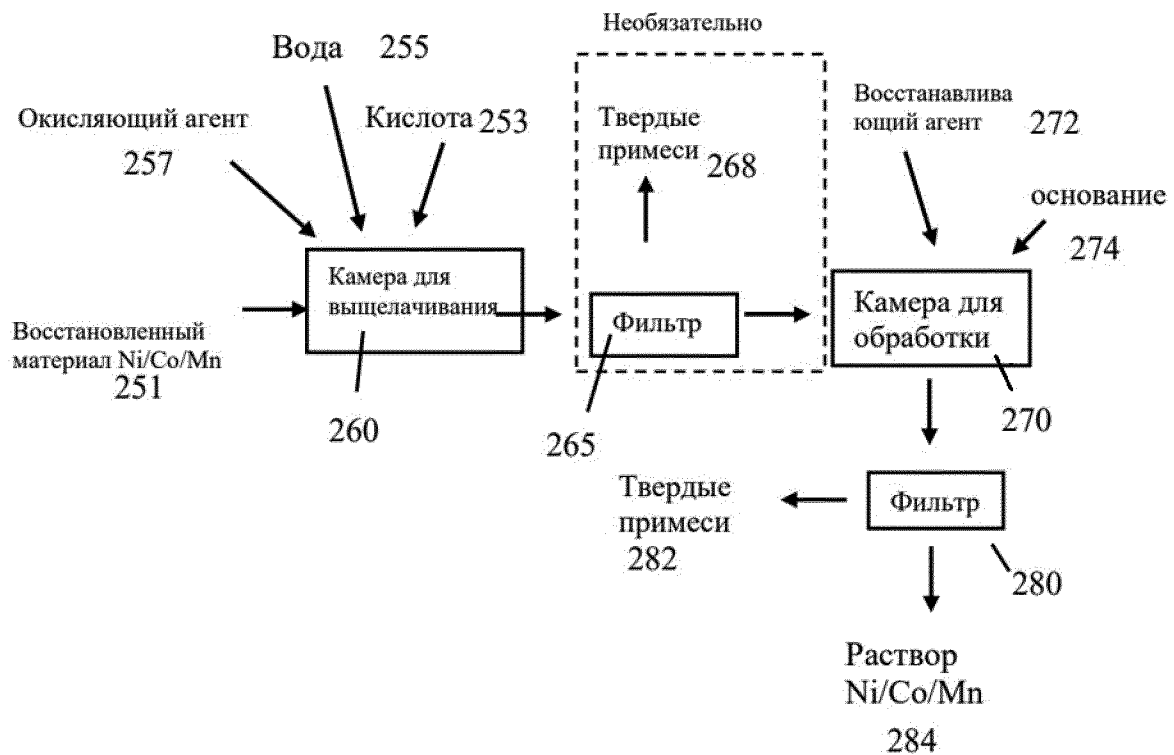
ФИГ. 9a



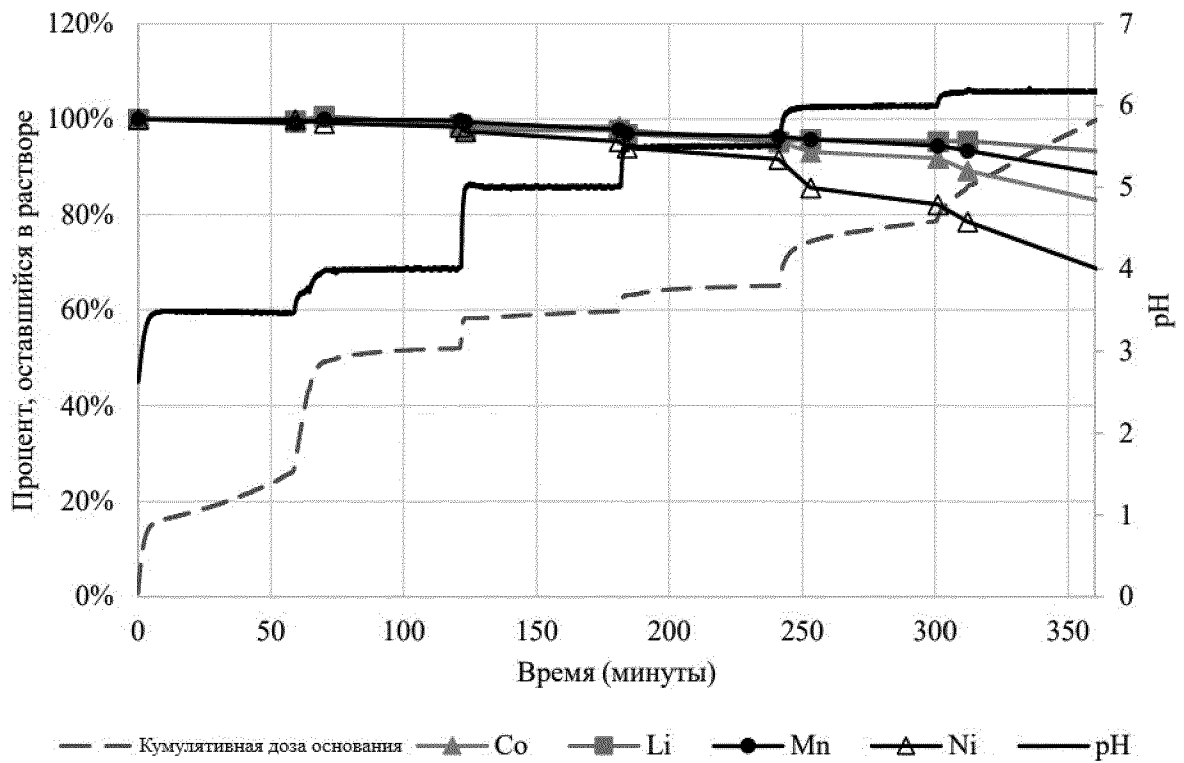
ФИГ. 9b



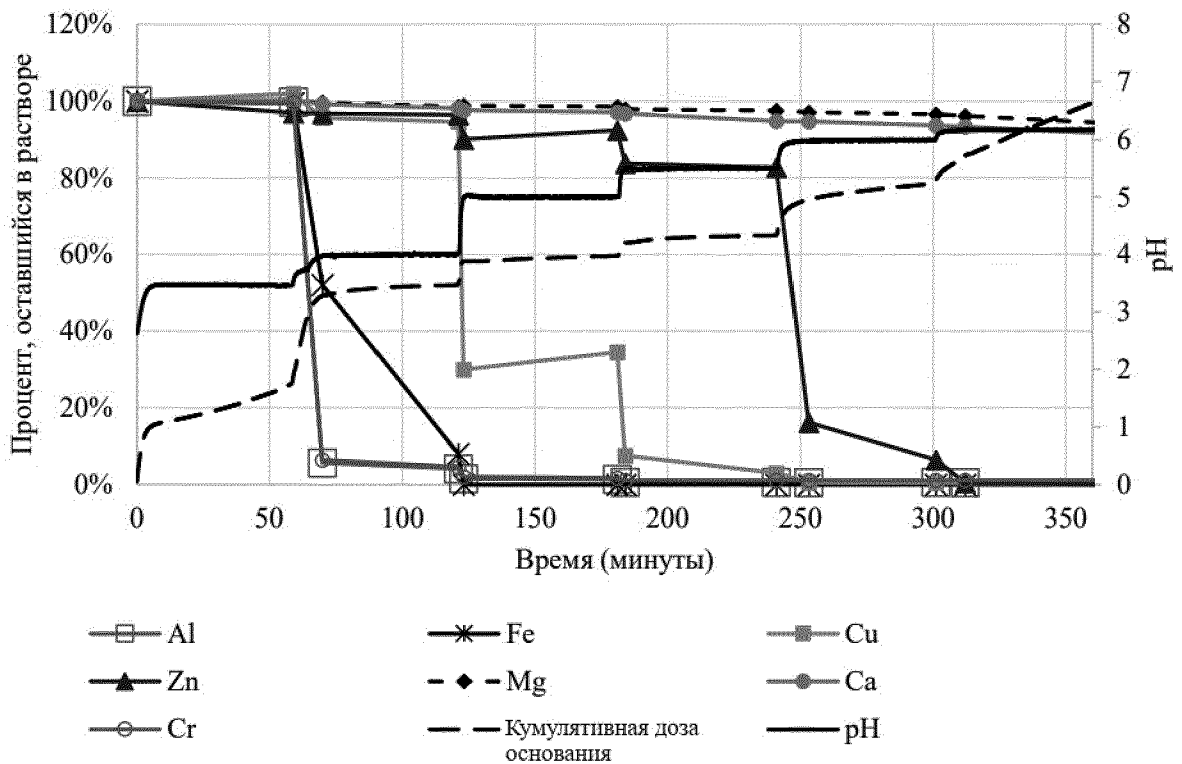
ФИГ. 10



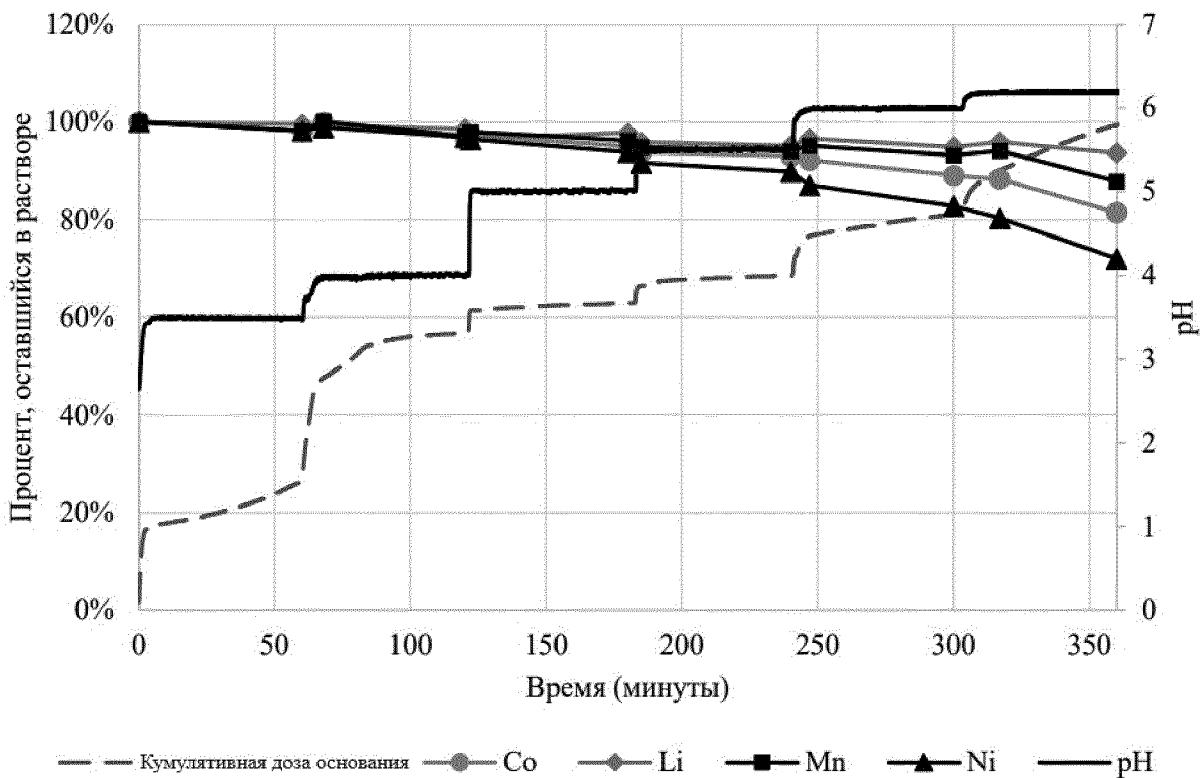
ФИГ. 11



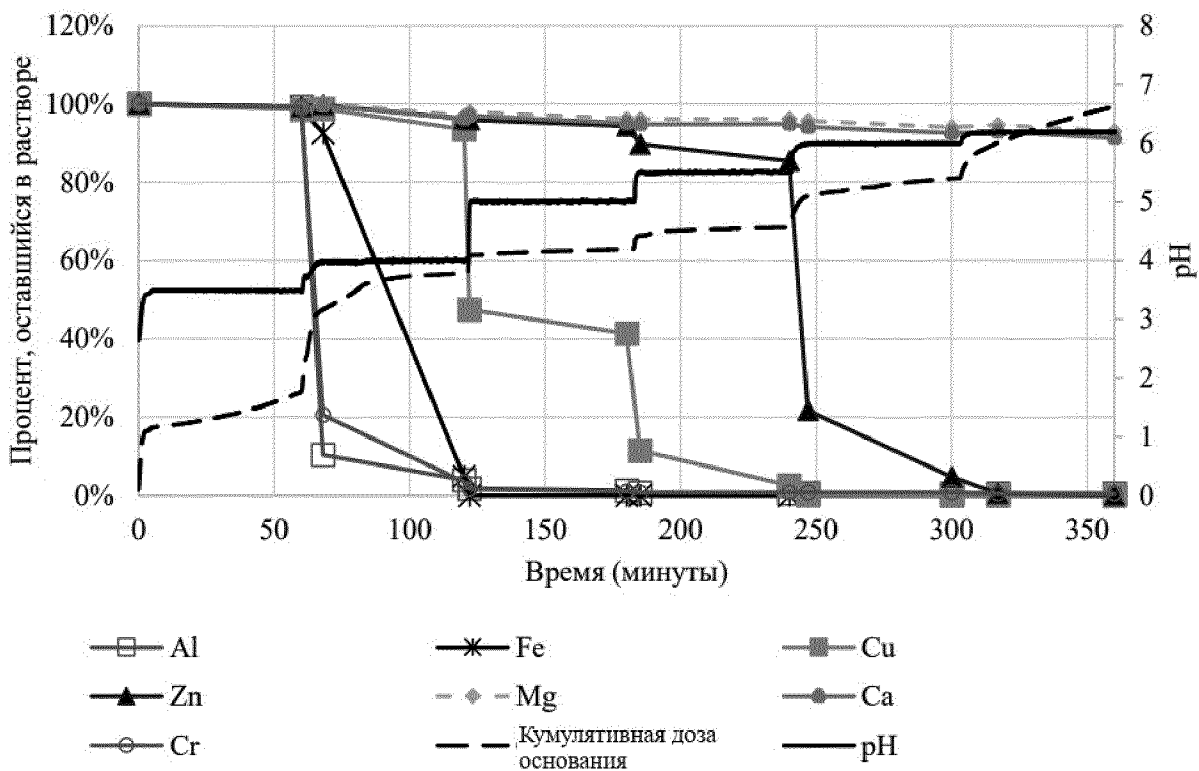
ФИГ. 12



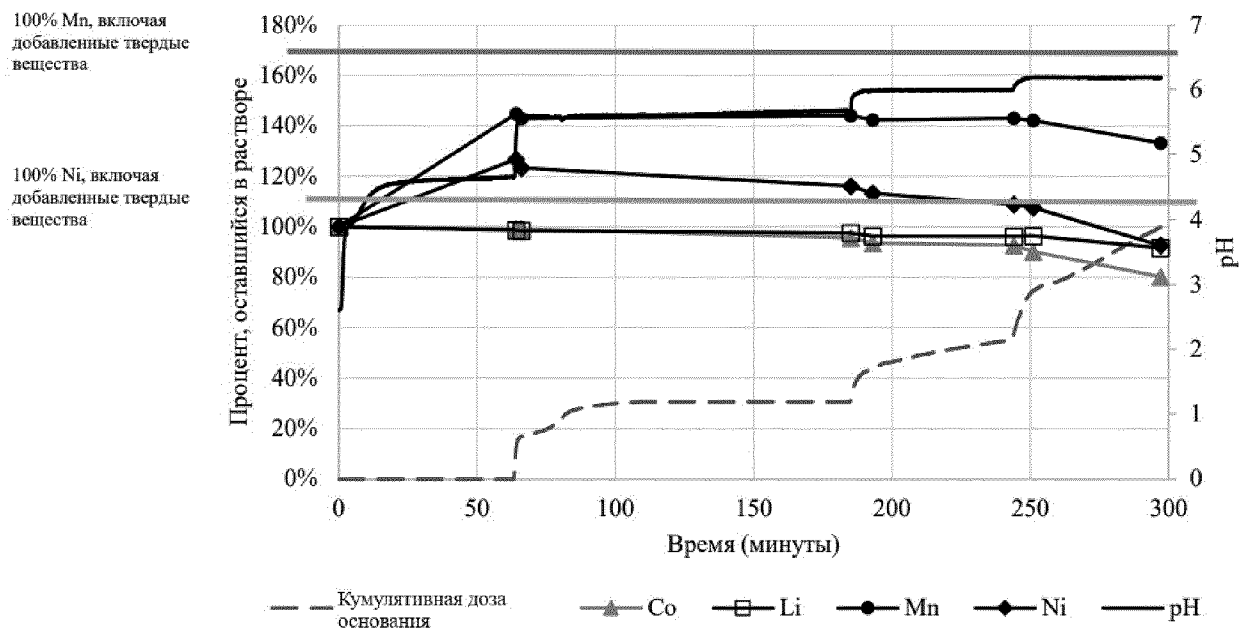
ФИГ. 13



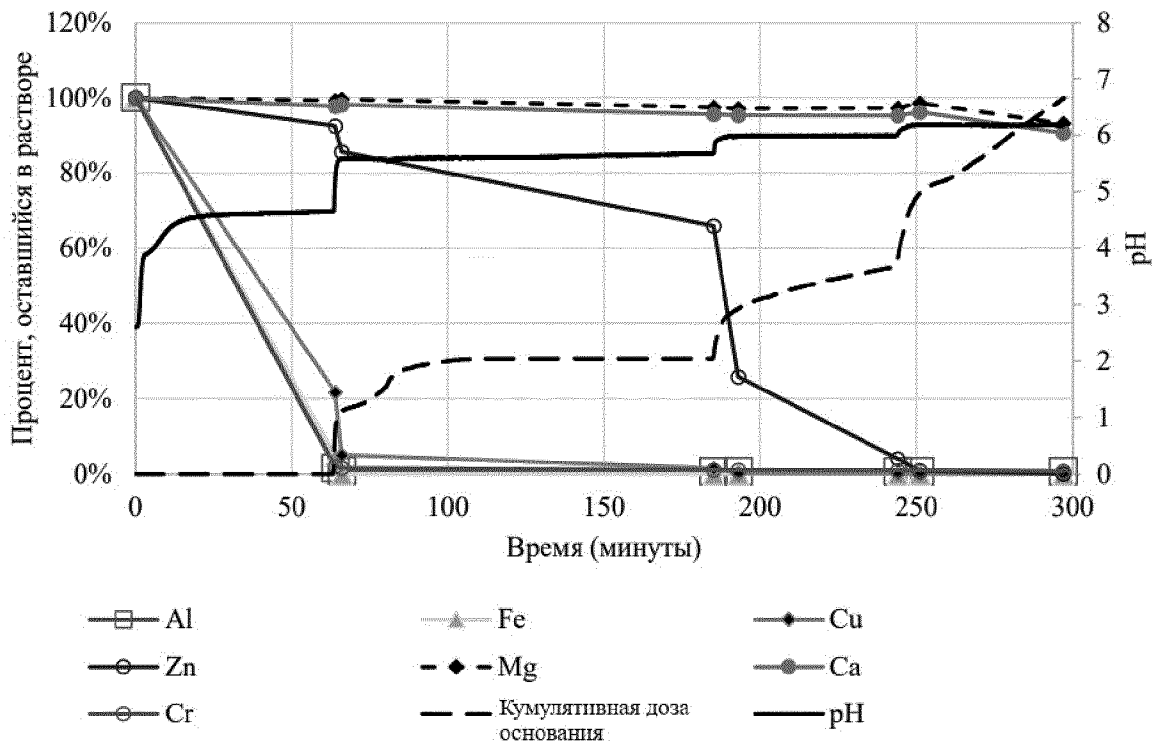
ФИГ. 14



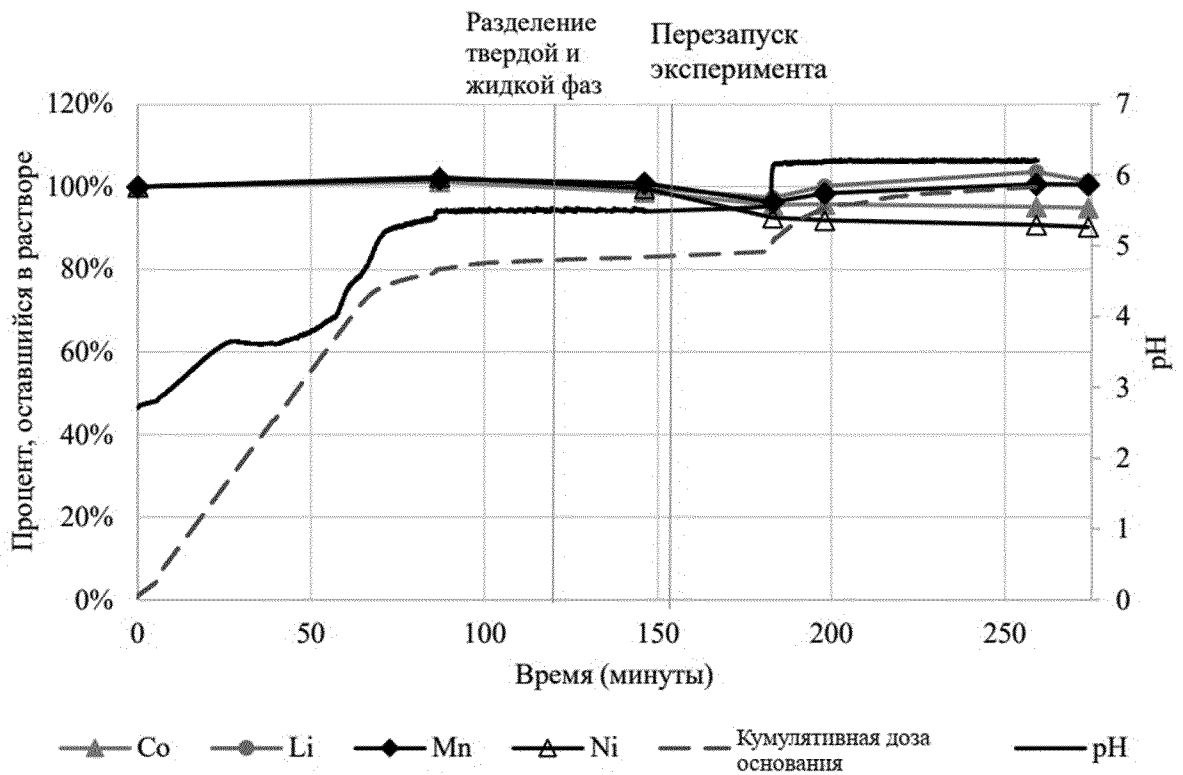
ФИГ. 15



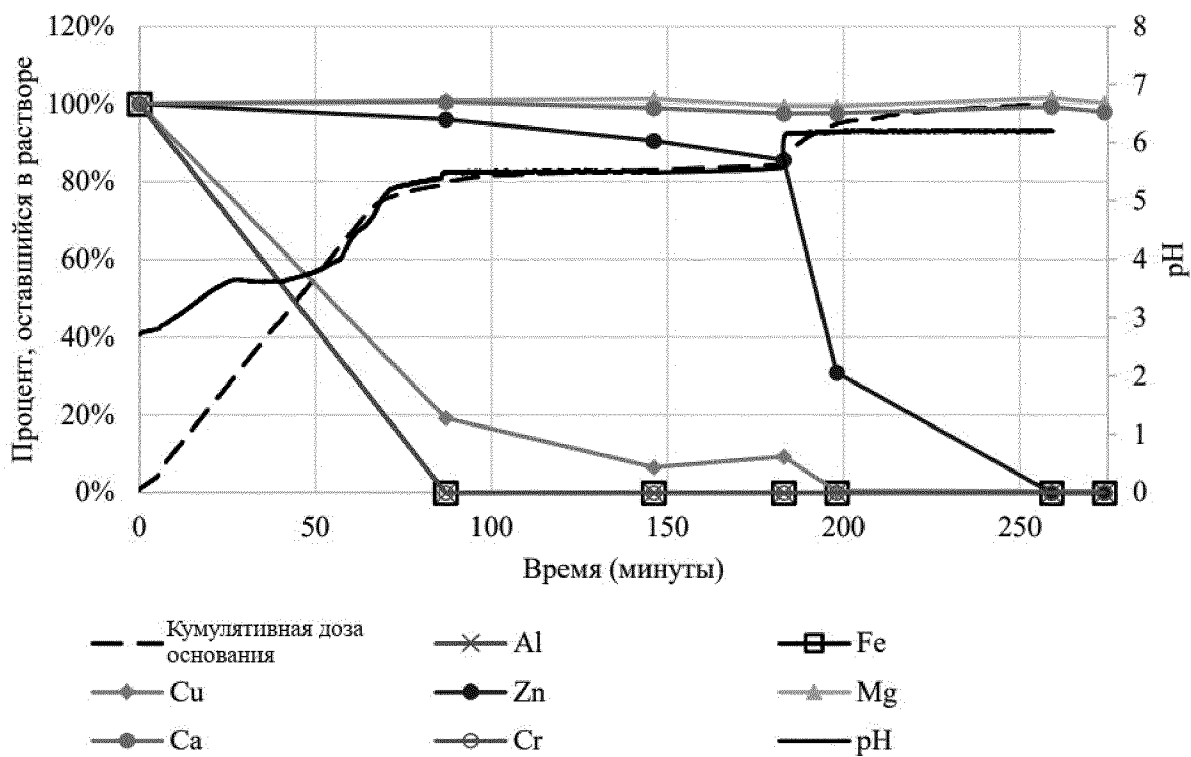
ФИГ. 16



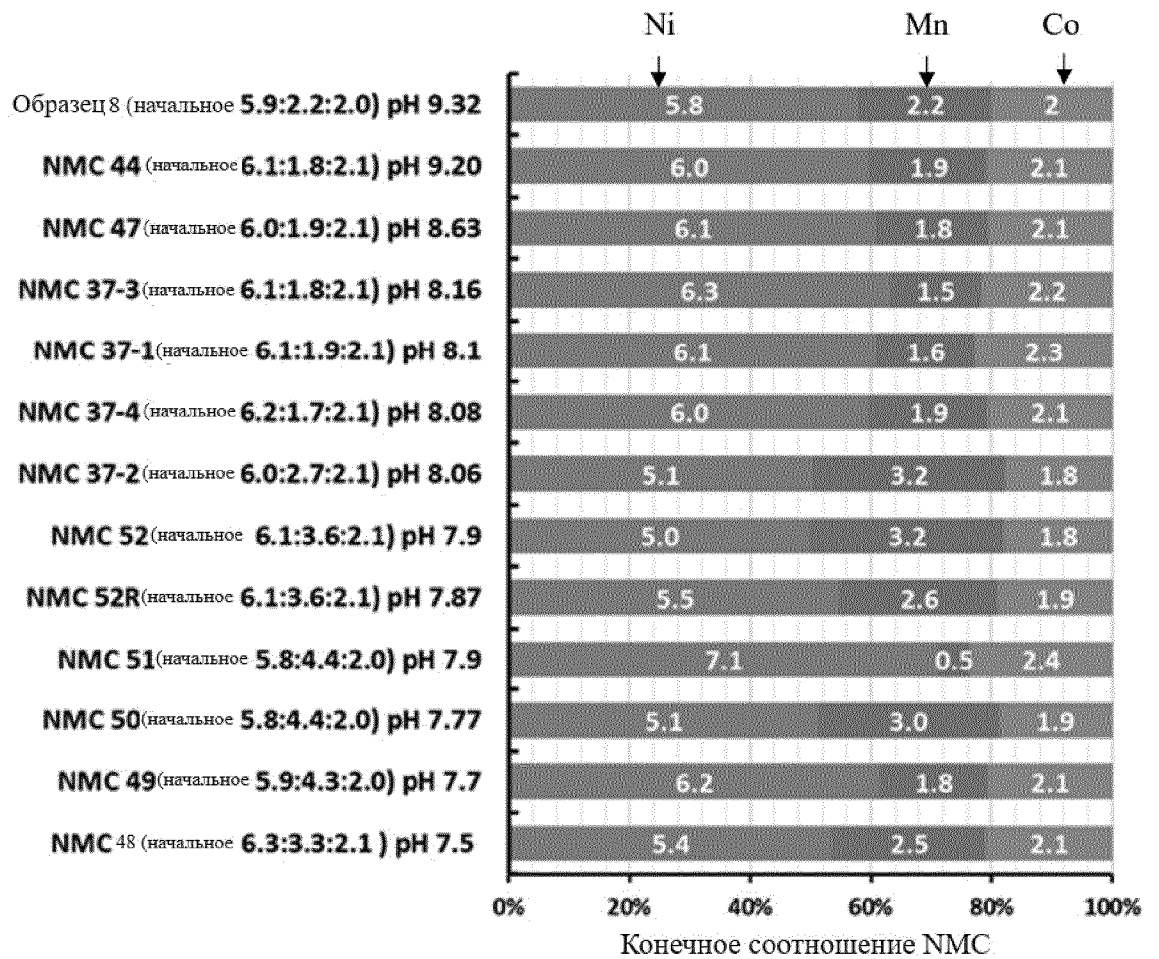
ФИГ. 17



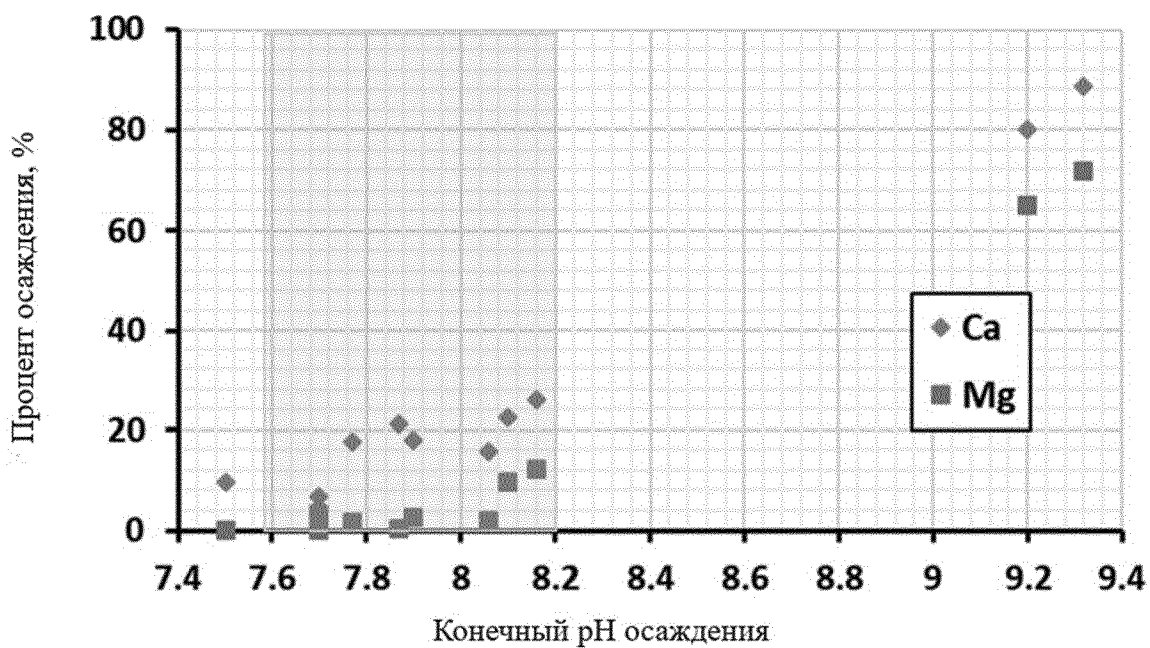
ФИГ. 18



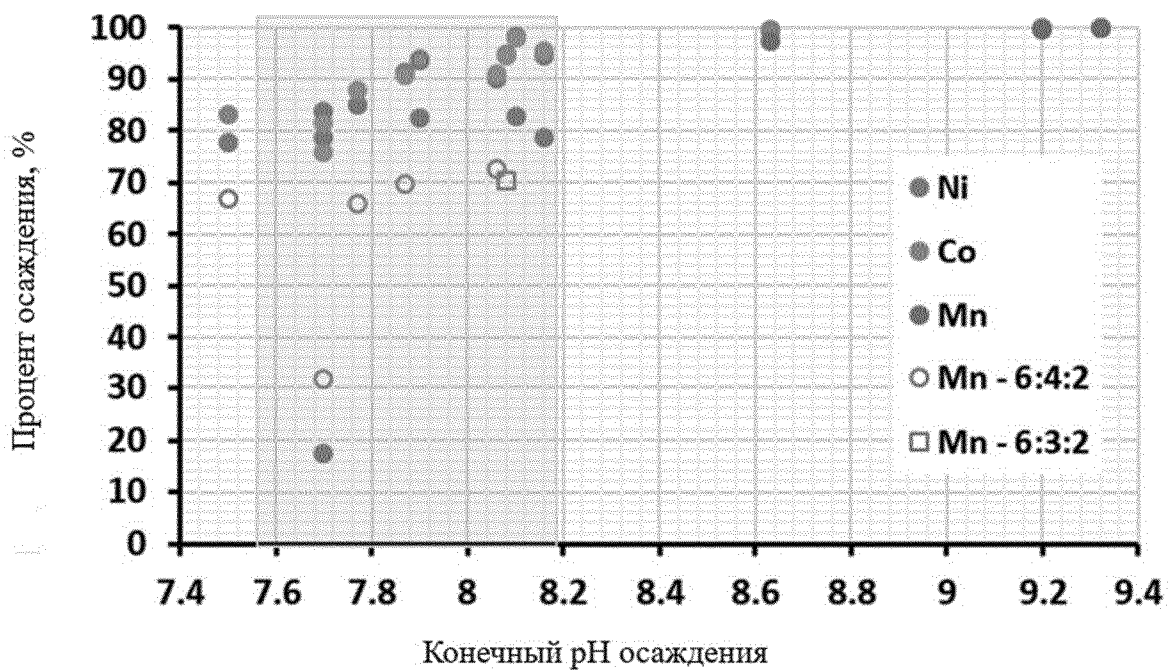
ФИГ. 19



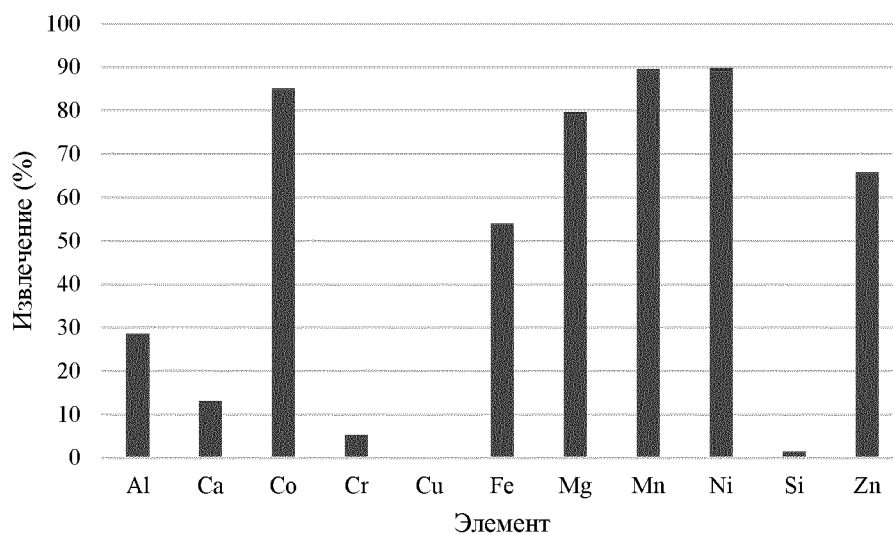
ФИГ. 20



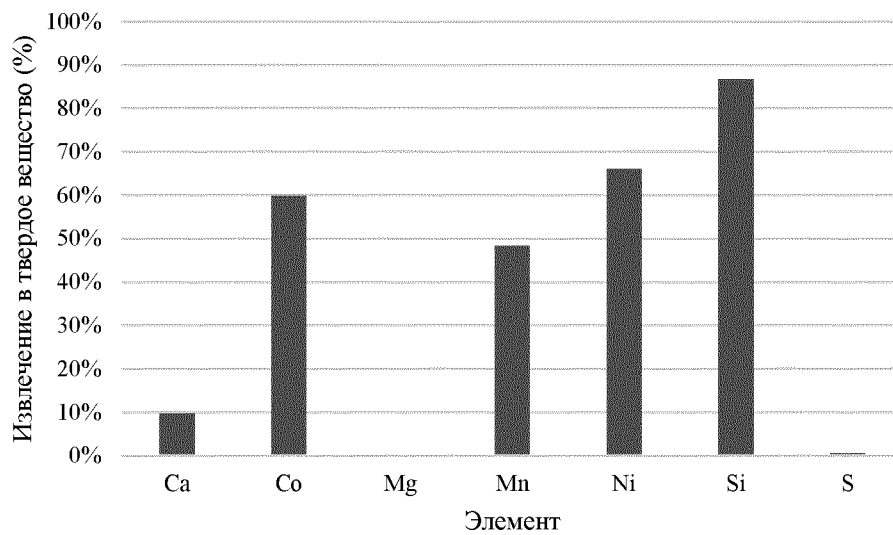
ФИГ. 21



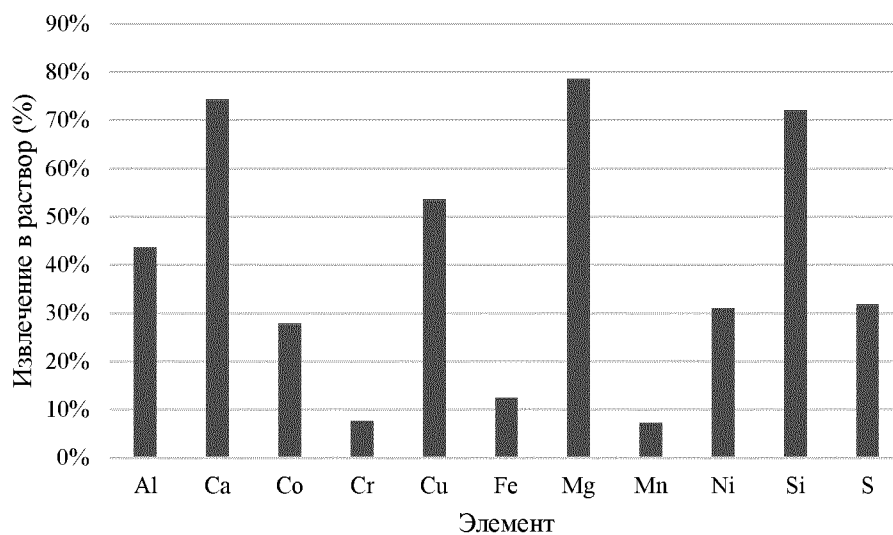
ФИГ. 22



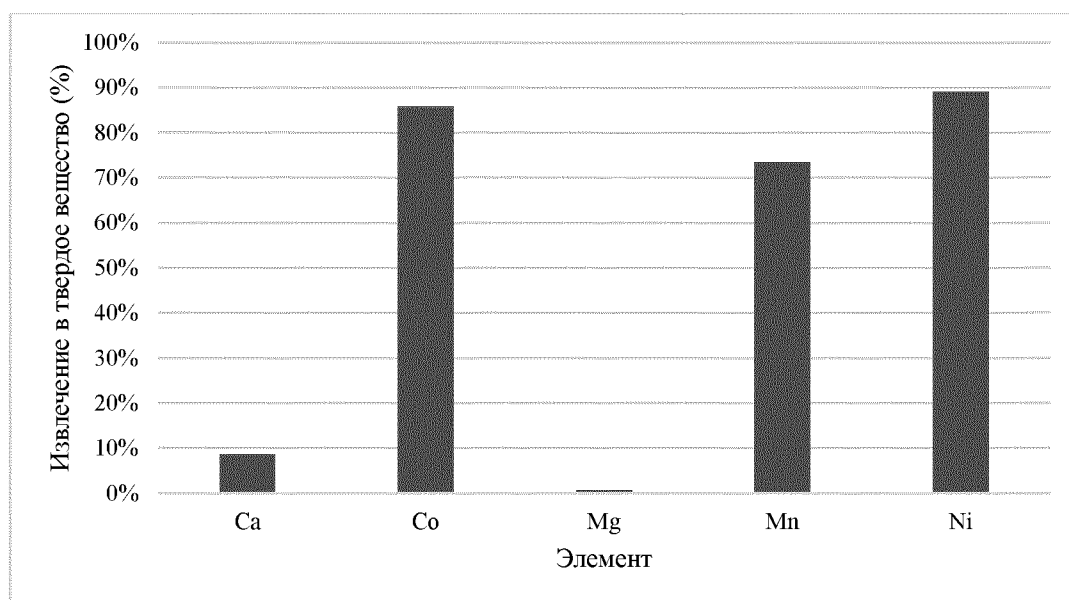
ФИГ. 23



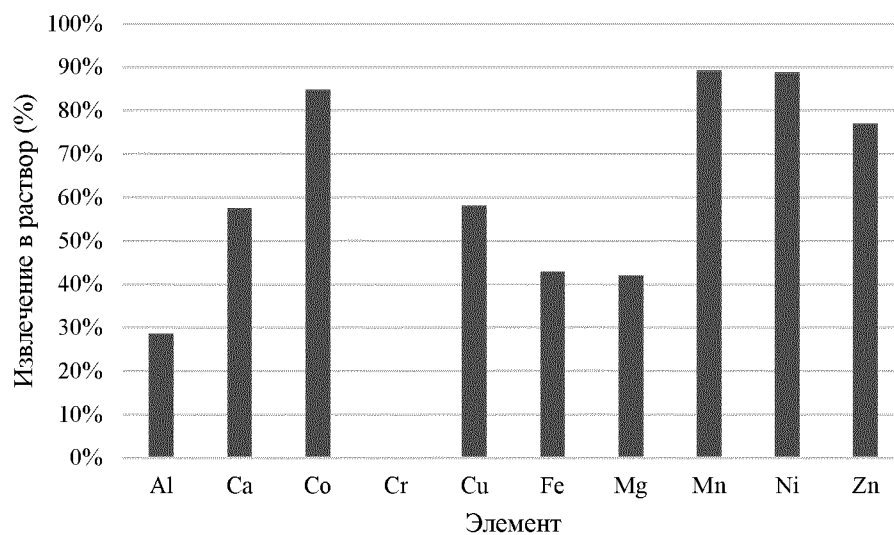
ФИГ. 24



ФИГ. 25



ФИГ. 26



ФИГ. 27