

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392407

(13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.01.16

(51) Int. Cl. B01D 9/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.03.25

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

(31) 63/165,806

(32) 2021.03.25

(33) US

(86) PCT/CA2022/050450

(87) WO 2022/198334 2022.09.29

(71) Заявитель:
ХЭТЧ ЛТД. (СА)

(72) Изобретатель:

Фрэйзер Роберт Джон, Дулитл Эндрю,
Сазерленд Александр, Бест Адам,
Рисанди Фирсиа (СА)

(74) Представитель:

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

(57) Способ удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла, включающий приведение кристаллизованного сульфата металла в контакт с раствором, обогащенным сульфатом металла. Металл может представлять собой кобальт, никель или марганец, и примеси могут представлять собой магний или кальций. Раствор, обогащенный сульфатом металла, может представлять собой верхний переливной раствор после кристаллизации сульфата металла, и до контакта с кристаллизованным сульфатом металла указанный верхний переливной раствор может быть введен на одну или более стадий удаления примесей, что приводит к тому, что верхний переливной раствор содержит меньшие концентрации примесей, чем кристаллизованный сульфат металла, с которым он контактирует. Для удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла можно использовать контур промывки в противотоке, включающий промывные резервуары, предназначенные для введения в них кристаллизованного сульфата металла в последовательности и промывного раствора в последовательности, обратной указанной.



A1

202392407

202392407

A1

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам получения и очистки кристаллизованных сульфатов металлов и, в частности, способам удаления примесей из кристаллизованных сульфатов металлов.

Уровень техники

Изменения климата способствуют электрификации транспорта, что, в свою очередь, приводит к спросу на аккумуляторы, такие как литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Несмотря на то, что ЛИА распространены повсеместно, их суммарное годовое потребление невелико по сравнению с тем, что ожидалось бы при массовой рыночной реализации электрических транспортных средств. Растущий спрос на ЛИА диктует растущий спрос на химические вещества, из которых производят эти аккумуляторы, в частности, сульфаты металлов аккумуляторного качества.

Химические реагенты для производства аккумуляторов на основе сульфатов никеля и кобальта, обычно получают, по отдельности растворяя металлический никель и металлический кобальт в серной кислоте и производя очистку и последующую их кристаллизацию в виде сульфатов аккумуляторного качества. Такой процесс растворения металлов реализуется производителями катодов и горнодобывающими компаниями, которые имеют линии производства сульфатов на своих обогатительных предприятиях. Способ превращения руды в металл аккумуляторного качества, включающий растворение металла, требует до растворения проведения таких дорогостоящих операций, как электрохимическое извлечение или восстановление водородом с целью получения металла, имеющего качество, отвечающее требованиям Лондонской биржи металлов (LME). Этот способ является основным для получения сульфатов аккумуляторного качества, на которые имеется самый высокий спрос, главным образом, сульфата никеля. Промышленность движется в сторону более прямых путей производства химических реагентов для аккумуляторов, т.е. их получению из концентрата или промежуточных соединений. Например, благодаря достижениям в области химии литий-кобальт-оксидных аккумуляторов, используемых в сотовых телефонах и электронных устройствах, были разработаны более прямые пути получения химических соединений кобальта.

Кроме того, имеющиеся в настоящее время способы химического производства аккумуляторов часто включают отделение кобальта и никеля экстракцией растворителем (ЭКР), которая позволяет получать отдельные сульфаты аккумуляторного качества, которые соответствуют критериям чистоты. ЭКР позволяет очень эффективно разделять металлы, но является относительно сложной технологической операцией, требующей проведения множества стадий экстракции, мокрой очистки и отделения легких фракций, а также наличия систем для обработки отходящих водных потоков органическими веществами, удаления примесей, улавливания паров органических веществ и соблюдения пожарной безопасности. Удовлетворение указанных требований приводит к существенным капитальным затратам при проведении операций ЭКР в промышленном масштабе. В зависимости от количества требуемых контуров ЭКР, прямые затраты, связанные с ЭКР, могут превышать 30% затрат на переработку.

Необходимо продолжать поиск способов и методик получения высокочистых кристаллизованных сульфатов металлов.

Краткое описание чертежей

Ниже описаны воплощения настоящего изобретения со ссылками на чертежи, приведенные только в качестве примера.

На фиг. 1 представлена схема проведения способа удаления примесей из кристаллизованных сульфатов металлов согласно одному из воплощений настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлена схема проведения способа кристаллизации сульфата кобальта и удаления из него примесей, содержащих магний и кальций, согласно одному из воплощений настоящего изобретения.

На фиг. 3 представлена схема контура промывки в противотоке согласно одному из воплощений настоящего изобретения.

На фиг. 4 представлена поточная схема общего способа получения кристаллизованных сульфатов металлов.

Подробное описание изобретения

Существует потребность в способах получения кристаллизованных сульфатов металлов, в особенности, высокочистых. Соответственно, настоящее изобретение относится к способам и устройству для снижения количества или удаления по меньшей мере части примесей из кристаллизованных сульфатов металлов. Способы могут включать приведение кристаллизованного сульфата металла в контакт с раствором,

обогащенным сульфатом металла, но имеющим низкое содержание примесей, чтобы тем самым растворить примеси в кристаллизованном сульфате металла, которые могут быть распределены внутри кристаллической решетки. Указанный раствор может быть получен из потока верхнего продукта, получаемого в кристаллизаторе сульфатов металлов, который обработан для снижения количества или удаления по меньшей мере часть примесей, так что раствор имеет более низкую концентрацию примесей, чем кристаллизованный сульфат металла, но при этом раствор обогащен сульфатом металла. В этом способе при контакте с раствором не происходит значительного повторного растворения кристаллов сульфата металла, но частично растворение может протекать.

Рассмотренные в настоящем документе способы и устройство можно использовать для снижения количества или удаления по меньшей мере части примесей из кристаллизованного сульфата металла. Кристаллизованный сульфат металла можно получать в способе получения кристаллизованного сульфата металла, описанном в настоящем документе. Следует понимать, что кристаллизованный сульфат металла может поступать из других подходящих источников, которые могут включать любой способ, в котором для получения кристаллизованных сульфатных солей металлов используют кристаллизацию при испарении или охлаждении или нагревании.

На фиг. 1 показан способ удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла согласно одному из воплощений настоящего изобретения. Сульфат металла может представлять собой сульфат кобальта, сульфат никеля или сульфат марганца. Кристаллизованный сульфат металла может представлять собой гидрат сульфата металла, или любой подходящий сольватированный сульфат металла. Как показано на фиг. 1, обогащенный сульфатом металла подаваемый раствор, содержащий относительно высокие концентрации примесей, может быть направлен в кристаллизатор, где образуются обогащенные сульфатом металла кристаллы, содержащие относительно низкие концентрации примесей, и верхний переливной раствор, обогащенный сульфатом металла и примесями. В кристаллах, обогащенных сульфатом металла, примеси могут быть распределены внутри кристаллической решетки. Верхний переливной раствор может быть направлен на стадию удаления примесей. Примеси могут включать магний или кальций. Примеси могут включать следовые количества катионов металлов в степени окисления +2. Удаление примесей может включать добавление осадителя, такого как фторид натрия, для инициирования осаждения по меньшей мере части примесей. Удаление примесей может включать ионный обмен (ИО), такой как ионообменное удаление никеля из раствора, содержащего кобальт, или ионообменное удаление марганца из раствора, содержащего кобальт или никель. Удаление примесей можно проводить до

и/или после кристаллизации. Как показано на фиг. 1, в результате проведения стадии удаления примесей образуется раствор, обогащенный сульфатом металла, но имеющий относительно низкое содержание примесей, который можно использовать на стадии выщелачивания кристаллов. Поскольку концентрация сульфата металла в растворе, показанном на фиг. 1, близка к концентрации сульфата металла на стадии выщелачивания, кристаллы сульфата металла повторно не растворяются. Кроме того, поскольку концентрация примесей в растворе, показанном на фиг. 1, меньше концентрации примесей в кристаллах, то примеси преимущественно будут переходить из кристалла в раствор.

Таким образом, в способе, показанном на фиг. 1, образуются обогащенные сульфатом металла кристаллы, содержащие относительно низкие концентрации примесей, и раствор, который можно использовать повторно в качестве рециркулируемого промывного раствора в способе или в связанном способе. Промывку раствором можно использовать в отсеке для отмучивания кристаллизатора, то есть извлекаемые кристаллы промывают потоком очищенного промывного раствора. В этом случае раствор направляют в кристаллизатор. В альтернативном случае или дополнительно промывку раствором можно проводить ниже по потоку относительно кристаллизатора в виде первой или последующих стадий промывки кристаллов для получения кристаллов, имеющих требуемый состав. Промывку раствором можно проводить для растворения твердого сульфата металла, например, для повторного растворения неочищенного сульфата металла для дальнейшей обработки.

В одном или более воплощениях способ включает кристаллизацию подаваемого раствора, обогащенного сульфатом металла, что приводит к образованию кристаллов, обогащенных выбранным сульфатом металла, и верхнего переливного раствора, содержащего сульфат металла и примеси. Кристаллизация подаваемого раствора, обогащенного сульфатом металла, может включать предпочтительную, по сравнению с другими сульфатами металлов, кристаллизацию выбранного сульфата металла из подаваемого раствора, обогащенного сульфатами металлов. В альтернативном случае или дополнительно, перед кристаллизацией выбранного гидрата сульфата металла подаваемый раствор, обогащенный сульфатом металла, может быть обработан на одном или более стадиях предварительной обработки.

На фиг. 2 представлен пример способа удаления примесей, включающих магний и кальций, из кристаллов гептагидрата сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Аналогично способу, показанному на фиг. 1, на фиг. 2 показано, как подаваемый материал направляют в кристаллизатор для получения кристаллов гептагидрата сульфата кобальта и верхнего переливного раствора, который направляют на стадию удаления Mg/Ca посредством

осаждения, инициируемого добавлением фторида натрия. Как показано на фиг. 2, кристаллизованный сульфат кобальта затем направляют в отсек для отмучивания кристаллов, в который подают фильтрат со стадии удаления Mg/Ca, вытесняя поток маточного раствора из кристаллизатора и вымывая часть Mg из кристаллов. Используют этот фильтрат, поскольку он имеет низкую концентрацию Mg, но высокую концентрацию Co. Таким образом, при смешивании этого потока с кристаллами часть Mg вымывается из кристаллов, но значительного растворения кристаллов $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ не происходит. Процесс удаления примесей основан на том принципе, что относительные концентрации микрокомпонентов по сравнению с концентрацией $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в маточном растворе и в промытых кристаллах определяются коэффициентом гомогенного распределения. Коэффициент гомогенного распределения зависит от продолжительности обработки и природы примеси (например, Cd, Fe, Mg, Ni, Zn, Mn, Cu или Ca). Тот же принцип верен для операций в резервуаре 1 для повторного выщелачивания, показанном на фиг. 2, в который направляют кристаллизованный сульфат металла после обработки в отсеке для отмучивания кристаллов. Для вымывания большего количества Mg из кристаллов, коэффициент распределения Mg снижают, выбирая время пребывания в резервуаре 1 для повторного выщелачивания равным 6 часам. Может быть выбрано любое подходящее время пребывания, например, время пребывания может составлять от приблизительно 30 минут до приблизительно 10 часов. Суспензию, поступающую из резервуара 1 для повторного выщелачивания, затем подвергают обезвоживанию. Раствор, имеющий повышенную концентрацию CoSO_4 , направляют рециклом в подачу кристаллизатора. Обезвоженные кристаллы направляют в контур промывки в противотоке (ППТ) для дополнительного вымывания Mg.

На фиг. 3 представлено воплощение контура/устройства 300 для промывки в противотоке (ППТ) с целью удаления примесей из кристаллизованного сульфата 301 металла, такого как кристаллы гептагидрата сульфата кобальта, показанные на фиг. 2. Для достижения требуемой концентрации примеси (например, Mg) контур/устройство 300 для промывки в противотоке может состоять из множества стадий промывки. Контур/устройство 300 для промывки в противотоке может включать одно или более впускных отверстий для промывной воды, такой как вода 302 для промывки в противотоке и промывная вода 303. На каждой стадии 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, промывной раствор и твердые вещества смешиваются в резервуаре с выбранным временем пребывания, например, равным 6 часам (для получения оптимального коэффициента распределения Mg). Например, на первой стадии 310 промывной раствор 311 смешивают с твердыми веществами 301 в резервуаре 312.

Верхний продукт из каждой стадии объединяют с суспензией, извлекаемой из предыдущей стадии, и объединенный поток направляют в сетчатый фильтр для обезвоживания. Например, верхний продукт 321 из второй стадии 320 объединяют с суспензией 314, извлекаемой из первой стадии 310, и объединенный поток 315 направляют в сетчатый фильтр 316 для обезвоживания. Обезвоженные твердые вещества транспортируют на следующую стадию, а раствор направляют на предыдущую стадию (т.е. в этом контуре твердое вещество и водные потоки движутся противотоком). Например, на первой стадии 310 обезвоженные твердые вещества 317 транспортируют во вторую стадию 320, а раствор 311 направляют на предыдущую стадию 310. Промывную воду 303 используют в последней стадии 400 этого контура, получая готовый осадок 305 очищенного кристаллизованного сульфата металла. Промывной раствор 304 из первой стадии 310, имеющий повышенную концентрацию CoSO_4 , направляют в кристаллизатор. В контуре 300 ППТ, показанном на фиг. 3, конечная концентрация Mg в промывном растворе 304 зависит от коэффициента распределения, и конечная концентрация Co зависит от предела растворимости CoSO_4 . Противоточный режим позволяет более эффективно осуществлять массоперенос между кристаллами и промывным раствором (по сравнению с обработкой в параллельных потоках). Количество стадий или расход промывной воды могут быть соответственно отрегулированы для достижения более высокой/более низкой концентрации Mg в готовых кристаллах. В воплощении, показанном на фиг. 3, в результате проведения приблизительно каждой двух стадий происходит удаление из кристаллов приблизительно 50% Mg.

В контуре ППТ, таком как показано на фиг. 3, промывной раствор из первого резервуара можно подавать рециклом в кристаллизатор сульфата металла. Рециркулируемый промывной раствор можно дополнительно обрабатывать на одной или более стадиях, таких как концентрирование или иное обогащение. Промывной раствор, направляемый в последний в последовательности промывной резервуар, предпочтительно по существу не содержит примесей и может представлять собой воду или по существу чистый солевой раствор сульфата металла. Устройство для разделения твердого вещества и жидкости, используемое в контуре ППТ, может представлять собой любые подходящие средства отделения твердого вещества от жидкости, такие как центрифуга, сгуститель или сетчатый фильтр.

Если не указано иное, все технические и научные термины, употребляемые в настоящем документе, имеют значение, обычно приписываемое им специалистами в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Если из контекста не следует иное, то употребляемые в настоящем описании и формуле изобретения формы единственного числа включают множественное число.

Употребляемый в настоящей работе термин «включающий» означает, что следующий за ним перечень не является исчерпывающим и может включать или может не включать любые другие дополнительные подходящие элементы, например один или более дополнительных подходящих признаков, компонентов и/или ингредиентов.

Употребляемый в настоящей работе термин «примесь» относится к компоненту сырья, который не является сульфатом металла, как описано в настоящем документе, или не вносит вклада в образование сульфата металла или кристаллизованного сульфата металла, как описано в настоящем документе. Согласно настоящему документу, после извлечения из сырья «примесь» может стать полезным, ценным или востребованным материалом. В одном или более воплощениях примесь может быть сульфатом, отличным от целевого сульфата. Например, в способе могут быть получены два или более сульфата, такие как сульфат магния, сульфат кобальта и/или сульфат никеля. Любой из указанных сульфатов может считаться примесью при получении любых других указанных сульфатов.

Употребляемые в настоящей работе термины «кристаллизация», «кристаллизующийся» или «кристаллизованный» относятся к способу образования кристаллической структуры, которая селективно и медленно образуется из сульфатов металлов, находящихся в водном растворе, таком как раствор выщелачивания (или ПРВ), формируя более чистое кристаллическое соединение. Напротив, употребляемый в настоящем документе термин «осаждение» относится к способу, характеризующемуся добавлением осаждающего или подщелачивающего реагента и образованием в растворе кристаллического или аморфного твердого вещества. Употребляемые в настоящем документе термины «совместно кристаллизоваться» или «совместная кристаллизация» относятся к совместной кристаллизации (например, одновременной) из раствора двух или более компонентов (например, сульфатов металлов, примесей и т.д.). При упоминании «селективной кристаллизации» или «селективной совместной кристаллизации» сульфатов металлов термин «селективный» означает кристаллизацию сульфата металла отдельно от большей части или от всех примесей или других компонентов; другими словами, термин «селективный» относится к образованию более чистого кристаллизованного сульфата металла.

Употребляемый в настоящем документе термин «сырье» или «подвергнутое предварительному выщелачиванию сырье» относится к твердому материалу, который включает по меньшей мере некоторые материалы, которые было бы желательно

извлечь/отделить от указанного твердого вещества (веществ) для дополнительной обработки и/или использования в конечных продуктах, такие как металлы, необходимые для производства материалов для аккумуляторов.

Употребляемый в настоящем документе термин «способ обработки» означает способ, который может включать стадию предварительной обработки (например, предварительное выщелачивание), стадию очистки, на которой производят обработку раствора выщелачивания для удаления примесей (например, осаждение фторида, прямую экстракцию лития), или сочетание указанных способов.

Употребляемый в настоящем документе термин «НМК» относится к никелю, марганцу и/или кобальту. Например, сульфатами НМК называются сульфат никеля, сульфат марганца и/или сульфат кобальта. Употребляемый в настоящем документе термин «сульфаты металлов» относится к любому из или сульфата никеля, сульфата кобальта и/или сульфата марганца, или их сочетанию. Кроме того, термин «гидроксиды металлов» относится к любому из гидроксида никеля, гидроксида кобальта и/или гидроксида марганца, или их сочетанию. Употребляемый в настоящем документе термин «гидроксиды металлов» также может относиться к любому из гидроксида натрия, гидроксида калия и/или гидроксида лития, или их сочетанию.

Способы получения сульфата металла

Один из аспектов изобретения относится к способу получения сульфата металла, где способ включает: кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, где маточный раствор включает некристаллизованный сульфат металла. Способ может дополнительно включать отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора. Кристаллизованный сульфат металла, полученный таким способом, может быть дополнительно очищен способом удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла согласно одному или более воплощениям настоящего изобретения.

На фиг. 4 представлена поточная схема общего способа получения кристаллизованных сульфатов металлов, который может включать подщелачивание части маточного раствора, например, гидроксидом металла, для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. Основную соль металла можно использовать выше по потоку относительно стадии кристаллизации сульфата металла. Стадия кристаллизации может включать один или более способов удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла согласно настоящему изобретению. Кристаллизация может дополнительно включать выпуск маточного

раствора и регулирование скорости выпуска для селективного ингибирования кристаллизации примеси во время кристаллизации сульфата металла. Кристаллизация может дополнительно включать регулирование количества свободной воды в кристаллизаторе для селективного ингибирования кристаллизации примеси во время кристаллизации сульфата металла. Регулирование количества свободной воды может включать регулирование скорости испарения воды из кристаллизатора или регулирование скорости добавления воды в кристаллизатор. Подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла может дополнительно включать: выпуск маточного раствора и регулирование скорости выпуска для получения такого количества основной соли металла, которое по меньшей мере приблизительно эквивалентно количеству кислоты, нейтрализуемой выше по потоку относительно стадии кристаллизации сульфата металла. Кристаллизованный сульфат металла может представлять собой кристаллизованный сульфат металла, имеющий аккумуляторное качество.

В одном или более воплощениях способа получения сульфата металла, описанных в настоящем документе, способ дополнительно включает выщелачивание сырья и образование водного раствора, включающего сульфат металла. В одном или более воплощениях сырье включает любой материал из следующих: осадки смешанных гидроксидов, осадки смешанных сульфидов, концентрат сульфида никеля, концентрат сульфида кобальта, латеритный никель, никелевый штейн, ферроникель, материал, полученный из повторно используемых литий-ионных аккумуляторов или отходов производства литий-ионных аккумуляторов, или материал отработанных катодов, или их сочетание. В одном или более воплощениях сырье включает полученный ранее и/или ранее кристаллизованный сульфат металла (сульфаты металлов). Сырье может включать сульфат металла, включающий примеси, такой как полученные ранее кристаллы сульфата никеля или сульфата кобальта. Сырье может включать раствор, включающий сульфат металла. Перед дополнительной обработкой сырья способ получения сульфата металла может включать стадию солубилизации сульфата металла в сырье. В одном из воплощений кристаллизованный сульфат металла получают в первом месте, транспортируют во второе место и переводят в раствор, который используют для удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла, во втором месте. Во втором месте раствор можно повторно подвергать кристаллизации для извлечения сульфата металла. В одном или более воплощениях способа, описанного в настоящем документе способ дополнительно включает извлечение основной соли металла из маточного раствора. В одном или более воплощениях извлечение основной соли металла включает

применение одностадийного или двухстадийного контура осаждения и селективное осаждение основной соли металла. В одном или более воплощениях способа, описанных в настоящем документе, сульфат металла представляет собой один из сульфата никеля, сульфата кобальта или сульфата марганца, или их сочетание. В одном или более воплощениях способа, описанных в настоящем документе, основная соль металла включает гидроксид металла. В одном или более воплощениях гидроксид металла включает один из гидроксида никеля, гидроксида кобальта или гидроксида марганца, или их сочетание.

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

В одном или более воплощениях способ получения сульфата металла, описанный в настоящем документе, дополнительно включает очистку водного раствора, включающего сульфат металла (например, на сульфатной основе, продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ)), где ПРВ подвергают одной стадий очистки (которые в настоящем документе также называются стадиями удаления примесей или компонентов), или их сочетанию, для удаления определенных примесей или компонентов, таких как: Си (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, цементирувания, ионного обмена и т.д.), Fe и Al (например, посредством осаждения, ионного обмена и т.д.), Zn (например, посредством сульфидирования, экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), Со (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена, осаждения и т.д.), Са (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), Mg (например, посредством экстракции растворителем, ионного обмена и т.д.), F (например, посредством добавления кальция/извести) или графита (например, посредством фильтрования). Очищенный ПРВ можно вводить в кристаллизатор в условиях, подходящих для селективной кристаллизации из очищенного ПРВ одного из следующих соединений: сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4), сульфата марганца (MnSO_4) и сульфата лития (Li_2SO_4), или их сочетания, с образованием в

маточном растворе кристаллизованных сульфатов металлов (например, в кристаллизаторе с принудительной циркуляцией в вакууме и т.д. в присутствии соединений лития, магния, натрия или калия, в зависимости от типа сырья). Кристаллизованные сульфаты металлов затем отделяют от маточного раствора (например, извлекают из кристаллизатора). Если для получения кристаллизованных сульфатов металлов недостаточно проведения одного цикла (что может произойти, если, например, сырье содержит более высокие концентрации примесей) кристаллизации (например, в одном кристаллизаторе), то извлекаемые из кристаллизатора кристаллы можно растворять в чистой воде с образованием водных растворов сульфатов, после чего их вводят во второй цикл кристаллизации (например, во второй кристаллизатор) для перекристаллизации.

После кристаллизации маточный раствор может содержать примеси, включающие нежелательные соли/металлы (например, Li_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 и т.д.), а также сульфаты металлов, которые не кристаллизуются из раствора (в настоящем описании также называемые некристаллизующимися сульфатами металлов). В одном из воплощений для селективного извлечения таких некристаллизующихся сульфатов металлов из оставшихся в растворе нежелательных материалов маточный раствор можно выпускать из кристаллизатора (кристаллизаторов) и подщелачивать для превращения некристаллизующихся сульфатов металлов в основные соли металлов, такие как гидроксиды металлов (например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.). Эти гидроксиды металлов можно использовать выше по потоку для нейтрализации кислот, введенных во время стадии выщелачивания, на котором образуется ПРВ, и/или стадий очистки способа, в результате чего гидроксиды металлов превращаются обратно в сульфаты металлов, которые затем могут быть извлечены посредством кристаллизации. Перед использованием выше по потоку, гидроксиды металлов можно отделять от маточного раствора и промывать, а также их можно повторно суспендировать в воде для транспортировки, что может ограничить воздействие на них воздуха и, таким образом, ограничить окисление гидроксидов. В альтернативном воплощении после кристаллизации часть или весь маточный раствор (верхний переливной раствор) можно использовать для удаления примесей из кристаллизованных сульфатов металлов. В этом воплощении верхний переливной раствор сначала обрабатывают для удаления по меньшей мере части примесей, получая раствор, обогащенный сульфатом металла и имеющий низкое содержание примесей. Кристаллизованный сульфат металла затем приводят в контакт с полученным раствором для вытеснения по меньшей мере части примесей из кристаллов. Раствор, остающийся после проведения этой стадии, еще может содержать большее количество примесей. Этот раствор можно подщелачивать для превращения любых

оставшихся некристаллизованных сульфатов металлов в основные соли металлов. Основные соли металлов можно использовать выше по потоку, как указано в настоящем описании. Наряду с гидроксидами металлов, в способе согласно изобретению в качестве нейтрализующих агентов для подщелачивания маточного раствора, извлекаемого из кристаллизатора, и возможно для нейтрализации кислот, введенных на стадиях выщелачивания и/или очистки, также можно использовать внешние источники нейтрализующих агентов (например, добавляемые оксиды, гидроксиды). Внешние нейтрализующие агенты выбирают либо благодаря возможности их регенерации из отходов производства (например, посредством электролиз и т.д.), что позволяет минимизировать или избежать образования отходящих потоков (например, CaO/CaCO_3 в качестве агентов, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве отхода производства; NaOH в качестве агента, Na_2SO_4 в качестве отхода производства), либо благодаря их способности образовывать побочные продукты с более высокой ценностью (например, KOH в качестве агента, K_2SO_4 в качестве побочного продукта). В одном или более воплощениях NaOH используют как нейтрализующий агент, и поток сульфата натрия образуется на стадии подщелачивания.

Обычно способ получения сульфата металла в целом не зависит от типа сырья и может быть реализован как на свежем сырьевом материале (например, концентратах, осадках смешанных гидроксидов/сульфидов, другом Ni-содержащем сырье), так и на повторно используемом сырье (например, материалах из отработанных аккумуляторов). Способ также может включать выщелачивание сырья в условиях (например, выщелачивание под давлением, окисление под давлением), приводящих к образованию водного раствора, включающего сульфат металла (например, на сульфатной основе, продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ)). В способе может быть получено любое из следующих кристаллизованных веществ: сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4), сульфата марганца (MnSO_4) и сульфата лития (Li_2SO_4), или их сочетание. В способе может быть получено любое или два любых из следующих кристаллизованных веществ: сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В способе могут быть получены все три причисленных кристаллизованных вещества: сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4). Некоторые из выделенных в способе кристаллизованных сульфатов металлов могут иметь качество, подходящее для производства аккумуляторов. Некоторые из выделенных в способе кристаллизованных сульфатов металлов могут быть подходящими для электроосаждения. Некоторые из выделенных в способе кристаллизованных сульфатов металлов могут представлять собой гидраты сульфатов металлов (например, сульфаты металлов, кристаллизованные в различных соотношениях с молекулами воды,

составляющими неотъемлемую часть кристалла; например, в отношении одна молекула воды на одну молекулу сульфата металла или шесть молекул воды на одну молекулу сульфата металла или семь молекул воды на одну молекулу сульфата металла).

В одном или более воплощениях способа, описанных в настоящем документе, способ включает выщелачивание сырья и образование водного раствора, включающего сульфат металла. Например, способ может начинаться со ввода одного или более видов сырья. Подходящее сырье включает любое сырье, которое включает один из следующих элементов: никеля (Ni), кобальта (Co), марганца (Mn) или лития (Li), или их сочетание. В некоторых воплощениях сырье может включать одно из необработанного сырья и повторно используемых сырьевых материалов, или их сочетание. Примеры необработанного сырья включают, не ограничиваясь перечисленным, осадки смешанных гидроксидов (ОСГ), осадки смешанных сульфидов (ОСС), концентрат сульфида никеля, концентрат сульфида кобальта, латеритный никель, никелевый штейн или ферроникель. Примеры повторно используемых сырьевых материалов включают, не ограничиваясь перечисленным, материал отработанных катодов и материал, полученный из повторно используемых литий-ионных аккумуляторов или отходов производства литий-ионных аккумуляторов (называемых обобщенно в настоящем описании черной массой).

Сырье можно подвергать выщелачиванию в условиях, способствующих образованию водного раствора, включающего сульфат металла (ПРВ), например, на сульфатной основе, продуктивного раствора выщелачивания. Обычно условия выщелачивания включают реакцию сырья с кислотным потоком продукта выщелачивания, который может включать: кислотный поток; поток кислоты и пероксида водорода; поток кислоты и диоксида серы; или поток кислоты и другого восстановителя, такого как сахароза. Условия выщелачивания также могут включать солибилизацию сырья посредством его окисления в реакторе под давлением под действием кислорода или воздуха. При образовании ПРВ на сульфатной основе кислотный поток может служить источником сульфата и включать, например, серную кислоту; или источником сульфата может служить кислотный поток и/или сырье.

Для образования ПРВ подходящими могут быть различные условия выщелачивания. В зависимости от типа или источника обрабатываемого сырья, специалист может подобрать подходящие условия выщелачивания и проверить их для подтверждения правильности выбора и уточнения конкретных параметров. Например, выщелачивание может быть проведено при обычных температурах и/или давлениях или при температурах и/или давлениях, превышающих обычные. Выщелачивание сырья, включающего ОСГ или черную массу, может быть проведено при температурах

приблизительно 65°C и атмосферном давлении, например, с добавлением кислоты и восстановителей. Выщелачивание сырья, включающего ОСС или никелевый штейн, может представлять собой выщелачивание под давлением и/или окисление под давлением при температурах от 150 до 220°C.

Условия выщелачивания могут быть выбраны с целью минимизации использования кислотных или основных реагентов. Например, условия выщелачивания могут включать выщелачивание в противотоке, которое включает контакт и протекание сырья и кислотного потока продукта выщелачивания в противоположных направлениях. Применение противоточного течения может повышать эффективность выщелачивания и снижать потребление кислотного реагента на стадии выщелачивания. Посредством снижения потребления кислотного реагента при выщелачивании в противотоке также может быть снижено потребление основного реагента, поскольку в способе ниже по потоку будет протекать поток с меньшим содержанием кислоты, которую далее придется нейтрализовать добавлением основания. В некоторых воплощениях условия выщелачивания могут включать выщелачивание под давлением, в котором при окислении сульфидов, содержащихся в сырье, могут образовываться сульфаты, и, таким образом, применение дополнительного кислотного реагента для солубилизации содержащихся в сырье металлов не требуется.

В одном или более воплощениях способ получения сульфата металла, описанный в настоящем документе, включает очистку водного раствора, включающего сульфат металла (например, на сульфатной основе, продуктивного раствора выщелачивания (ПРВ), где ПРВ обрабатывают на одной стадии очистки (в настоящем описании также называемых стадиями удаления примесей или компонентов)), или их сочетании, для удаления определенных примесей или компонентов.

После выщелачивания ПРВ можно обрабатывать на одной или более стадиях очистки, проводимых для очистки ПРВ посредством удаления одной или более примесей или компонентов. Тип и количество удаляемых примесей или компонентов по меньшей мере частично зависит от типа сырья, из которого получен ПРВ, а также требований к готовому продукту, получаемому соответствующим способом (например, чистота, сорт, если требуется только один или два из следующих сульфатов: сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4), и т.д.). Примеры удаляемых примесей или компонентов включают, не ограничиваясь перечисленным, натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe), медь (Cu), цинк (Zn), литий (Li), кобальт (Co) и марганец (Mn). Компоненты, в удалении которых может возникнуть необходимость, могут включать один или два из следующих: никель, кобальт и марганец, и, таким образом, из

кристаллизатора извлекают один или два из следующих кристаллизованных сульфатов: сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4), например, для использования в качестве готового продукта, такого как сульфат металла (сульфаты металлов) аккумуляторного качества. В ином случае из кристаллизатора извлекают все три сульфата: сульфат никеля (NiSO_4), сульфат кобальта (CoSO_4) и сульфат марганца (MnSO_4). Если нужны сульфаты металлов аккумуляторного качества, то к продуктам предъявляются особые требования (например, ограничения) по примесям, которые могут присутствовать, например, в сульфате никеля аккумуляторного качества; таким образом, концентрации любых таких примесей, присутствующих в сырье, воде или реагентах, используемых в способе, в количествах, превышающих указанные требования к продукту, должны быть снижены.

Существует множество способов, подходящих для удаления примесей или компонентов из ПРВ. Такие способы включают, не ограничиваясь перечисленным, осаждение, выщелачивание при атмосферном или повышенном давлении, сульфидирование, экстракцию растворителем, ионный обмен и цементирование. Выбор подходящего способа (и рабочих условий его осуществления) по меньшей мере частично зависит от типа и количества удаляемых примесей или компонентов, а также от требований к готовому продукту, получаемому в способе. Например, медь может быть удалена посредством осаждения, экстракции растворителем, сульфидирования, цементирования или ионного обмена и т.д.; железо и алюминий могут быть удалены посредством осаждения или ионного обмена и т.д.; цинк может быть удален посредством сульфидирования, экстракции растворителем или ионного обмена и т.д., и кобальт может быть удален посредством экстракции растворителем, ионного обмена или окислительного осаждения и т.д. Условия и рабочие параметры каждого способа обычно известны и могут быть подобраны в зависимости от типа и количества удаляемой примеси или компонента.

Например, цементирование представляет собой способ, включающий протекание окислительно-восстановительной реакции между первым ионом металла и первым твердым металлом, в результате которой первый ион металла восстанавливается до второго твердого металла первым металлом, а первый твердый металл, в свою очередь, окисляется до второго иона металла. Цементирование может быть выбрано для удаления, например, меди, поскольку это может вводить в способ ценные металлы (например, добавлением Ni, если в качестве первого твердого металла добавляют порошок никеля) без использования других реагентов, и/или поскольку это позволяет удалять примеси (например, восстановлением), не добавляя в способ кислотных или основных реагентов.

Стадии очистки для удаления примесей или компонентов из ПРВ могут быть выбраны так, чтобы использование кислотных или основных реагентов было минимальным. Например, Си может быть удалена цементированием с порошкообразным никелем, для которого требуется небольшое количество кислоты и не требуется основание, и при этом кислота не образуется; напротив, удаление Си экстракцией растворителем (ЭКР) требует применения одного моля серной кислоты на один моль удаляемой Си, и вся указанная добавляемая кислота должна быть нейтрализована основанием ниже по потоку. Другие примеси, такие как Fe и Al, могут быть удалены осаждением посредством повышения pH (например, до приблизительно 5,5), что требует добавления основания, но не требует добавления кислоты; основание может быть введено в виде внешнего нейтрализующего агента или в виде основной соли металла, образующейся в способе ниже по потоку. Напротив, удаление Fe и Al ионным обменом (ИО) требует добавления основания при загрузке Fe и Al в ионообменную колонку, а также требует добавления кислоты для извлечения Fe и Al из ионообменной колонки и добавления дополнительных реагентов или проведения технологических стадий для перевода указанных примесей в удаляемую форму.

Способ, описанный в настоящем документе, может включать кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла. Очищенный ПРВ можно подавать в кристаллизатор, в котором созданы условия, подходящие для селективной кристаллизации или совместной кристаллизации из раствора одного из следующих сульфатов: сульфата никеля, сульфата кобальта, сульфата марганца и/или сульфата лития, или их сочетания. Кристаллизация протекает селективно по сравнению с такими компонентами, как литий, натрий, калий, магний, которые остаются в очищенном ПРВ (в зависимости от сырья), и приводит к образованию в маточном растворе одного или более кристаллизованных сульфатов металлов (например, сульфатов НМК и/или сульфатов лития).

Для проведения селективной кристаллизации или совместной кристаллизации сульфатов НМК и/или сульфатов лития можно использовать кристаллизаторы различных типов. Подходящие кристаллизаторы включают, не ограничиваясь перечисленным, испарительные кристаллизаторы, кристаллизаторы с принудительной циркуляцией (ПЦ), кристаллизаторы с косвенной принудительной циркуляцией (КПЦ) и кристаллизаторы с циркуляционной трубой и перегородкой (ЦТП). Условия и рабочие параметры в таких кристаллизаторах могут быть выбраны в зависимости от типа и чистоты получаемого кристаллизацией сульфата металла и/или типа и концентрации примесей в ПРВ. Например, если используют кристаллизатор ОПЦ или ЦТП, то при кристаллизации

сульфатов НМК могут образовываться более крупные кристаллы; это может препятствовать захвату примесей, таких как литий, натрий, магний и/или калий, во время протекания указанной кристаллизации. Если используют кристаллизатор с принудительной циркуляцией, то он может работать в вакууме для мгновенного охлаждения ПРВ до обычных температур (например, приблизительно 25°C), что, в свою очередь, может способствовать испарению воды и кристаллизации сульфата НМК и/или сульфата лития. В таких случаях количество испаренной свободной воды может быть меньше количества, необходимого для достижения точки насыщения некоторых примесей, таких как литий или натрий. Если кристаллизатор используют для селективной, по сравнению с примесями, такими как литий и натрий, кристаллизации сульфата никеля, сульфата кобальта и сульфата марганца, то величина рН в кристаллизаторе может быть установлена на уровне от 1 до 5 или от 1,5 до 2,5. В некоторых воплощениях эффективными являются величины рН менее 0, менее 1,5 или от 0,5 до 1,5.

Дополнительно, условия и рабочие параметры кристаллизатора могут быть выбраны для проведения более селективной кристаллизации одного сульфата металла или сочетания сульфатов металлов по сравнению с другими сульфатами и компонентами (например, примесями), находящимися в растворе. Например, если концентрация одного или двух сульфатов металлов в ПРВ очень низкая, а концентрация третьего сульфата металла намного выше, то точный выбор скорости выпуска из кристаллизатора (например, при достаточно высокой скорости выпуска) может способствовать селективной кристаллизации третьего сульфата металла по сравнению с указанными одним или двумя сульфатами металлов.

Условия и рабочие параметры кристаллизатора также могут быть выбраны для достижения нужной чистоты кристаллизованных сульфатов металлов. На чистоту кристаллизованных сульфатов металлов могут влиять выпуск маточного раствора из кристаллизатора во время кристаллизации и скорость выпуска, например, селективно ингибируя кристаллизацию примесей. Согласно изобретению, выбор скорости выпуска для селективного ингибирования определенной примеси означает установление такой скорости выпуска из кристаллизатора, находящейся в диапазоне возможных скоростей выпуска, при которой происходит большее замедление кристаллизации определенной примеси, чем замедление кристаллизации другой примеси. Скорость выпуска может быть подобрана так, чтобы обеспечивать максимальное ингибирование кристаллизации определенной примеси. Примеси могут представлять собой натрий, калий, магний и т.д. Установление более высоких скоростей выпуска маточного раствора позволяет

поддерживать в маточном растворе более низкие концентрации примесей и других компонентов, которые могут влиять на чистоту кристаллизованных сульфатов металлов.

Кроме того, растворимость примеси может зависеть от температуры, таким образом, выбор подходящих температур в кристаллизаторе может влиять на чистоту кристаллизуемого сульфата металла (сульфатов металлов). Например, растворимость сульфата лития с повышением температуры снижается, и, таким образом, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, сульфат лития, оставшийся в ПРВ, может осаждаться и снижать чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если кристаллизатор работает при более низких температурах, сульфат лития может оставаться в растворе и не осаждаться из раствора с кристаллами сульфата металла (сульфатов металлов). В альтернативном случае, если кристаллизатор работает в различных температурных условиях, но при одной скорости выпуска, могут быть получены различные степени загрязнения примесями. Напротив, растворимость натрия повышается с повышением температуры. Таким образом, если кристаллизатор работает при более высоких температурах, натрий может оставаться в растворе, и повышение скорости выпуска из кристаллизатора может способствовать удалению натрия из кристаллизатора до его осаждения из раствора с кристаллами сульфатов металлов. Однако, если кристаллизатор работает при более низких температурах, оставшийся в маточном растворе натрий может осаждаться из-за более низкой растворимости, или он может реагировать с никелем, образуя двойные соли, что может снижать чистоту кристаллизованных сульфатов металлов.

Растворимость примеси также может зависеть от количества свободной воды в ПРВ и/или в маточном растворе; таким образом, регулирование содержания воды в кристаллизаторе может быть эффективным средством регулирования чистоты кристаллизуемого сульфата металла (сульфатов металлов). Например, в некоторых случаях сульфаты металлов кристаллизуются из раствора в виде гидратов сульфатов металлов (т.е. сульфатов металлов, кристаллизованных в различных соотношениях с молекулами воды, составляющими неотъемлемую часть кристалла), что снижает концентрацию воды в маточном растворе. При снижении концентрации свободной воды, концентрация в маточном растворе примесей (например, лития, натрия, калия, магния и т.д.) может повышаться до такой степени, что они будут кристаллизоваться из раствора и снижать чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. Однако, если во время нахождения в кристаллизаторе к ПРВ и/или маточному раствору будет добавлено достаточное количество воды, или, если в ПРВ после проведенных выше по потоку обработок остается избыточное количество воды (например, по меньшей мере столько же

воды, сколько по оценкам связывается при образовании гидрата), то присутствие свободной воды может ингибировать кристаллизацию примесей из раствора.

Кристаллизованные сульфаты металлов можно отделять от маточного раствора выгрузкой из кристаллизатора. Например, кристаллизованные сульфаты металлов можно выгружать в виде суспензии, которую направляют в фильтр или центрифугу для отделения кристаллов от маточного раствора. Фильтрат или фугат (т.е. маточный раствор) затем можно направлять обратно в кристаллизатор, или часть его можно выпускать; и выделенные кристаллы можно промывать на фильтре или в центрифуге и высушивать. В некоторых примерах использования только одного кристаллизатора недостаточно для получения кристаллизованных сульфатов металлов с подходящей чистотой, например, если ПРВ получают из более загрязненного сырья. Кристаллы, выгруженные из первого кристаллизатора, затем можно растворять в воде (например, в чистой воде), и затем вводить во второй кристаллизатор для перекристаллизации и дополнительной очистки.

Способ получения сульфатов металлов, описанный в настоящем документе, может включать подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. В одном или более воплощениях способа, описанных в настоящем документе, способ включает подщелачивание части маточного раствора вторым нейтрализующим агентом для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла. В одном или более воплощениях превращение основной соли металла обратно в некристаллизованный сульфат металла включает использование основной соли металла в качестве первого нейтрализующего агента для нейтрализации кислоты выше по потоку относительно кристаллизации сульфата металла.

Наряду с другими примесями и компонентами, такими как соли и металлы, такие как Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и т.д., маточный раствор после кристаллизации может содержать некристаллизующиеся сульфаты металлов. Для селективного извлечения таких некристаллизующихся сульфатов металлов и образования основной соли металла (солей металлов) для использования выше по потоку в качестве нейтрализующих агентов (в настоящем описании также называемых первыми нейтрализующими агентами), маточный раствор можно выпускать из кристаллизатора и подщелачивать для превращения некристаллизующихся сульфатов металлов, оставшихся в маточном растворе, в указанные основные соли металлов, такие как гидроксиды металлов (например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.). При подщелачивании маточного раствора может быть добавлено количество основания, достаточное для повышения pH до величин от 7,5 до 10 или от 7,5 до 9,5. Осадок гидроксидов металлов, осажденных из маточного раствора, можно отделять

от маточного раствора посредством фильтрования и промывать, образуя слой осадка, который можно повторно диспергировать с образованием суспензии. Например, гидроксиды металлов можно извлекать фильтрованием, сгущением и фильтрованием или центрифугированием и затем промывать на фильтре или в центрифуге, что приводит к образованию слоя осадка. По меньшей мере часть слоя осадка можно направлять в бак для повторного суспендирования и превращать в суспензию посредством добавления воды или технологических растворов. Гидроксиды металлов можно селективно осаждать из маточного раствора, например, в одностадийном или двухстадийном контуре осаждения. Контур осаждения можно использовать для селективного осаждения гидроксидов металлов из примесей в гидроксидах металлов, присутствующих в маточном растворе.

Гидроксиды металлов можно вводить в способ выше по потоку и использовать в качестве нейтрализующих агентов для нейтрализации кислот, добавляемых на стадиях выщелачивания и/или очистки. Например, приблизительно от 0% до 40% гидроксидов металлов (например, от слоя осадка) может быть введено в стадию выщелачивания, и приблизительно от 60% до 100% гидроксидов металлов (например, от слоя осадка) может быть введено в стадии очистки. Использование гидроксидов металлов в качестве нейтрализующих агентов позволяет снизить расход и/или не использовать внешние нейтрализующие агенты; это снижает расход реагентов (и связанные с ними затраты), а также снижает количество и/или позволяет избежать введения дополнительных источников примесей, которые могут ухудшать чистоту продукта (например, катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , содержащиеся во внешних нейтрализующих агентах); в противном случае скорость выпуска из кристаллизатора должна быть установлена более высокой для предотвращения совместного осаждения примесей и загрязнения кристаллизованных сульфатов металлов. В некоторых примерах, для того, чтобы количество основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, было достаточным для использования их в качестве нейтрализующего агента, скорость выпуска маточного раствора из кристаллизатора и подщелачивания для образования гидроксидов металлов может быть отрегулирована таким образом, чтобы образующееся количество гидроксидов металлов было по меньшей мере приблизительно эквивалентно или приблизительно эквивалентно количеству кислоты, введенной на стадиях выщелачивания и/или очистки. Например, если очищенный ПРВ имеет высокую чистоту, то для получения чистых кристаллизованных сульфатов металлов (например, как описано выше) скорость выпуска из кристаллизатора не обязательно должна быть очень высокой; однако, тем не менее, может возникнуть необходимость увеличения скорости выпуска из кристаллизатора для того, чтобы образовывалось достаточное количество гидроксидов металлов, которые

используют выше по потоку. В других примерах скорость выпуска маточного раствора из кристаллизатора и скорость подщелачивания для образования гидроксидов металлов могут быть отрегулированы таким образом, чтобы суммарное количество образующихся гидроксидов металлов и добавляемого внешнего нейтрализующего агента было по меньшей мере приблизительно эквивалентно или приблизительно эквивалентно количеству кислоты, введенной на стадиях выщелачивания и/или очистки; однако количество добавляемого внешнего нейтрализующего агента должно быть достаточно низким, чтобы использование внешнего нейтрализующего агента не приводило к введению примесей (например, катионов Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} и т.д.) в концентрации, которая снижает чистоту кристаллизованных сульфатов металлов. В таких примерах сочетание образующихся гидроксидов металлов и внешнего нейтрализующего агента можно использовать для ограничения капитальных и/или эксплуатационных затрат. Дополнительно, скорость подачи гидроксидов металлов в расположенные выше по потоку стадии способа может быть отрегулирована посредством установки целевого для указанной стадии значения pH (например, для выщелачивания, очистки и т.д.).

Кроме того, использование основных солей металлов (например, гидроксидов металлов) в качестве нейтрализующих агентов превращает основные соли металлов в очищенном ПРВ обратно в сульфаты металлов. Очищенный ПРВ, включающий образованные сульфаты металлов, затем направляют в кристаллизатор, где образованные сульфаты металлов можно подвергать кристаллизации и отделять от маточного раствора. Такой замкнутый контур извлечения и подщелачивания маточного раствора для превращения некристаллизованных сульфатов металлов, находящихся в растворе, в основные соли металлов и использование полученных основных солей металлов в качестве нейтрализующих агентов для превращения основных солей металлов обратно в сульфаты металлов, которые затем могут быть выделены посредством кристаллизации, может повысить выход извлеченных кристаллизованных сульфатов металлов, получаемых из конкретного сырья.

Кроме использования основных солей металлов, например, гидроксидов металлов, в качестве нейтрализующего агента, в способе на стадиях очистки можно использовать внешние источники нейтрализующих агентов (например, добавляемые оксиды, гидроксиды и т.д.) для нейтрализации кислот и/или подщелачивания маточного раствора, сливаемого из кристаллизатора (в настоящем описании также называемые вторыми нейтрализующими агентами). Выбор типа (типов) и количества внешнего нейтрализующего агента по меньшей мере частично может зависеть от природы стадий очистки и типа сульфата металла и других компонентов, находящихся в маточном

растворе. Специалистам должно быть понятно, что существуют различные типы внешних нейтрализующих агентов, подходящих для применения в стадиях очистки и/или для подщелачивания маточного раствора. Подходящие внешние нейтрализующие агенты включают, не ограничиваясь перечисленным, гидроксид калия (KOH), гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид лития (LiOH) или оксид магния (MgO). Например, в качестве внешнего нейтрализующего агента можно использовать любой из следующих гидроксидов: гидроксид калия (KOH), гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид лития (LiOH) и оксид магния (MgO), или их сочетание. Специалистам также должно быть понятно, что существуют различные типы внешних нейтрализующих агентов, менее подходящих для применения на стадиях очистки и/или для подщелачивания маточного раствора. Например, использование в качестве внешнего нейтрализующего агента аммиака может приводить к образованию двойных солей, таких как сульфаты никеля-аммония, или комплексов металлов, таких как или комплексы Ni и/или Co. Такие катионы, соли или комплексы могут сделать способы экономически нецелесообразными и/или повышать эксплуатационные и капитальные затраты из-за необходимости включения контуров экстракции растворителем.

Количество внешнего нейтрализующего агента может быть выбрано в соответствии с видом стадий очистки. Например, если имеется высокая концентрация Cu, которую необходимо удалить на стадии очистки, то для нейтрализации кислоты, образующейся в стадии экстракции меди растворителем, может возникнуть необходимость использования высоких концентраций/большого объема нейтрализующего агента. Дополнительно, если имеется высокая концентрация Fe, которое необходимо удалить на стадии очистки, то для повышения pH и удаления Fe гидролизом необходима высокая концентрация/большой объем нейтрализующего агента.

Тип внешнего нейтрализующего агента может быть выбран с возможностью образования и извлечения на стадии получения соли конкретного побочного продукта, такого как побочный продукт, имеющий промышленную ценность. Например, если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид калия, то при его добавлении образуется удобрение сульфат калия (K_2SO_4). Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид кальция, то при его использовании образуется гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), то есть продукт, который можно отправлять в отходы или включать в гипсокартон и использовать в строительстве. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран оксид магния (MgO), то при его использовании образуется сульфат магния. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид лития (LiOH), то при его использовании образуется сульфат лития.

Тип внешнего нейтрализующего агента также может быть выбран на основании возможности его на стадии извлечения и регенерации соли, чтобы нейтрализующий агент можно было использовать в способе и затем регенерировать для повторного использования. Например, если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран гидроксид натрия, то при его использовании в качестве побочного продукта образуется сульфат натрия. При электролизе из сульфата натрия может быть получен гидроксид натрия. В общем, с помощью электролиза побочный продукт сульфат натрия можно непосредственно вновь превращать в гидроксид натрия, подходящий для повторного использования в способе, и при этом в процессе превращения образуется серная кислота. В частности, для регенерации кислоты и основания из солевого раствора посредством электролиза прикладывают электрический потенциал и используют одну или более ионоселективных мембран; электролиз проводят в электрохимической ячейке, которая может включать два или более отделений, разделенных селективной мембраной (мембранами). Например, электролиз можно проводить в ячейке с тремя отделениями, работающей при напряжении 6В и плотности тока от 1500 до 3000 А/м², в которой из сульфата натрия может быть получен раствор гидроксида натрия концентрацией приблизительно 20% масс., а также раствор серной кислоты концентрацией приблизительно 10% масс., и оба этих раствора можно направлять рециклом на использование на стадиях способа, расположенных выше по потоку. Если в качестве внешнего нейтрализующего агента выбран LiOH, то при его использовании образуется сульфат лития, который вновь может быть превращен в LiOH на стадии извлечения ниже по потоку, такой как подщелачивание и кристаллизация или электролиз, или он может быть превращен в карбонат лития, который является реализуемым продуктом. В одном или более воплощениях внешний нейтрализующий агент представляет собой гидроксид натрия, и при его использовании в качестве побочного продукта образуется сульфат натрия.

В одном или более воплощениях настоящего изобретения рассмотренный в настоящей работе способ получения сульфатов металлов позволяет проводить селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию одного из следующих сульфатов: сульфата никеля (NiSO₄), сульфата кобальта (CoSO₄), сульфата марганца (MnSO₄) и сульфата лития (Li₂SO₄), или их сочетания. В одном или более воплощениях описанный в настоящем документе способ позволяет проводить селективную кристаллизацию или совместную кристаллизацию одного или двух из следующих кристаллизованных сульфатов: сульфата никеля (NiSO₄), сульфата кобальта (CoSO₄) и сульфата марганца (MnSO₄). В одном или более воплощениях описанный в настоящем

документе способ позволяет проводить селективную совместную кристаллизацию всех трех кристаллизованных сульфатов: сульфата никеля (NiSO_4), сульфата кобальта (CoSO_4) и сульфата марганца (MnSO_4). В одном или более воплощениях описанный в настоящем документе способ позволяет получать кристаллизованные сульфаты металлов аккумуляторного качества. В одном или более воплощениях способ позволяет получать кристаллизованные сульфаты металлов электролитического качества. В одном или более воплощениях для извлечения кристаллизованных сульфатов металлов аккумуляторного качества, в способе, описанный в настоящем документе, не используют контуры экстракции растворителем. В одном или более воплощениях способ, описанный в настоящем документе, позволяет снижать капитальные и эксплуатационные затраты, повышать выход кристаллизованных сульфатов металлов и/или снижать или устранять образование твердых отходов в виде сульфата натрия (если в качестве внешнего нейтрализующего агента используют гидроксид натрия, и сульфат натрия вновь превращают в гидроксид натрия посредством электролиза, или если снижают требуемое количество внешнего нейтрализующего агента).

В некоторых воплощениях способ, описанный в настоящем документе, позволяет снижать капитальные и эксплуатационные затраты, поскольку в способе для извлечения кристаллизованных сульфатов металлов используют кристаллизатор вместо контуров экстракции растворителем. Несмотря на то, что для кристаллизации требуется энергия, кристаллизация не требует добавления реагентов, что снижает эксплуатационные затраты. Кроме того, связанные с кристаллизацией капитальные затраты ниже затрат, связанных с контурами экстракции растворителями.

В других воплощениях способ, описанный в настоящем документе, обеспечивает снижение капитальных и эксплуатационных затрат посредством снижения потребления реагентов. Например, при образовании сульфата никеля в контуре экстракции никеля растворителем требует потребления 1 моль серной кислоты и 2 моль гидроксида натрия на 1 моль получаемого сульфата никеля. Напротив, при кристаллизации не требуется использование добавочных реагентов. Способ, описанный в настоящем документе, позволяет снизить потребление реагентов, даже если часть стадии очистки составляет ступень экстракции растворителем, поскольку при указанной экстракции растворителем обычно требуются меньшие количества реагентов (т.е. привносящие меньшие концентрации примесей), то есть требуется меньшее количество кислот и оснований. В некоторых воплощениях способ, описанный в настоящем документе, обеспечивает снижение капитальных и эксплуатационных затрат посредством уменьшения количества стадий обработки. Уменьшение количества стадий обработки не только снижает

капитальные и эксплуатационные затраты, но и снижает сложность способа, и, таким образом, уменьшает сложность инфраструктуры и количество специалистов, необходимое для осуществления способа. Например, экстракция растворителем представляет собой относительно сложную технологическую операцию, включающую множество стадий экстракции, мокрой очистки и отделения легких фракций, и требующую наличия систем обработки отходящих водных потоков, удаления загрязнений, извлечения паров органических веществ и обеспечения пожарной безопасности. Применение кристаллизатора для извлечения кристаллизованных сульфатов металлов вместо контуров экстракции растворителем позволяет снижать сложность способа (и соответствующие затраты).

В других воплощениях способ, описанный в настоящем документе, позволяет повышать выход кристаллизованных сульфатов металлов посредством снижения или предотвращения попадания определенных примесей или компонентов, таких как литий, натрий, калий или магний, в такие стадии способа, как выщелачивание и/или очистка. Например, поскольку выход кристаллизованных сульфатов металлов, получаемых за один проход кристаллизатора, повышается, то также повышается концентрация примесей, таких как литий, натрий и т.д. в маточном растворе. В результате также возникает необходимость повышения скорости выпуска из кристаллизатора для поддержания чистоты кристаллизованных сульфатов металлов (например, путем замедления или предотвращения создания в маточном растворе концентраций насыщения примесей). Однако повышение скорости выпуска из кристаллизатора может снизить эффективность, поскольку присутствующие в выпускаемом материале некристаллизующиеся сульфаты металлов после подщелачивания осаждаются, потребляя реагенты. Таким образом, уменьшение количества или отсутствие примесей, добавляемых на стадиях выщелачивания и/или очистки в способе, означает, что может быть установлена меньшая скорость выпуска из кристаллизатора, но при этом не будет происходить совместная кристаллизация примесей с сульфатами металлов; это может повышать выход кристаллизованных сульфатов металлов за один проход оборудования, а также снижать эксплуатационные затраты. В одном или более воплощениях способа согласно настоящему изобретению количество добавленных определенных примесей (например, лития, натрия, магния и т.д.) снижено или их попадание в продукт предотвращено посредством использования основных солей металлов (например, гидроксидов металлов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и т.д.), осажденных из маточного раствора, выпускаемого из кристаллизатора. В некоторых воплощениях осаждение и промывку основных солей металлов тщательно регулируют (например, выбирая величины pH, применяя

двухстадийные контуры осаждения и т.д.) для снижения количества осажденных примесей или предотвращения осаждения примесей (например, лития, натрия, магния и т.д.) в составе основных солей металлов.

В некоторых воплощениях способ, описанный в настоящем документе, позволяет повышать выход кристаллизованных сульфатов металлов посредством использования контура извлечения и подщелачивания маточных растворов, предназначенных для кристаллизации, что приводит к превращению находящихся в растворе некристаллизующихся сульфатов металлов в основные соли металлов (например, гидроксиды металлов), и использования этих основных солей металлов в качестве нейтрализующих агентов для превращения солей обратно в сульфаты металлов для кристаллизации. Цикличность работы контура обеспечивает очень хорошее извлечение кристаллизованных сульфатов металлов.

Способ согласно одному или более воплощениям настоящего изобретения можно использовать для удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла, как образованного способом получения сульфата металла согласно настоящему изобретению, так и иным способом. Аналогично, контур промывки в противотоке для удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла согласно настоящему изобретению можно использовать для удаления примесей из любого подходящего источника кристаллизованного сульфата металла, примеры которого включают, не ограничиваясь перечисленным, способы получения сульфата металла согласно настоящему изобретению.

Воплощения, описанные в настоящем документе, приведены лишь в качестве примеров. Специалист в данной области техники может внести изменения, модификации и уточнения в конкретные воплощения. Объем пунктов формулы изобретения не ограничен конкретными описанными в настоящем документе воплощениями, но должен рассматриваться в целом в сочетании с описанием изобретения.

Все публикации, патенты и патентные заявки, упоминаемые в настоящем описании, указывают на уровень знаний специалистов в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и включены в настоящее описание посредством ссылки до такой степени, как если бы специально и индивидуально было упомянуто, что каждая отдельная публикация, патент или патентная заявка включена в настоящее описание посредством ссылки.

Очевидно, что раскрытое выше изобретение может быть воплощено различными путями. Подобные вариации не рассматриваются как отступление от сущности и объема изобретения, и все модификации, очевидные для специалиста в данной области техники, включены в объем прилагаемых пунктов формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла, включающий:

приведение кристаллизованного сульфата металла в контакт с раствором, обогащенным сульфатом металла.

2. Способ по п.1, в котором сульфат металла представляет собой сульфат кобальта, сульфат никеля или сульфат марганца.

3. Способ по п.1 или п.2, в котором кристаллизованный сульфат металла образует кристаллическую решетку, и примеси распределены внутри кристаллической решетки.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором примеси включают следовые количества катионов металлов в степени окисления +2.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором примеси включают магний, кальций, натрий или литий.

6. Способ по любому из пп.1-5, дополнительно включающий предоставление раствора, обогащенного сульфатом металла, в котором концентрация примесей меньше концентрации примесей в кристаллизованном сульфате металла.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором раствор, обогащенный сульфатом металла, имеет концентрацию сульфата металла, близкую к концентрации сульфата металла в кристаллизационном растворе, из которого кристаллизуется кристаллизованный сульфат металла.

8. Способ по любому из пп.1-7, дополнительно включающий образование раствора, обогащенного сульфатом металла, посредством смешивания части кристаллов сульфата металла с водой.

9. Способ кристаллизации выбранного сульфата металла, где способ включает:

кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллов, обогащенных выбранным сульфатом металла, и верхнего переливного раствора, который включает сульфат металла и примеси, и

приведение кристаллов, обогащенных выбранным сульфатом металла, в контакт с раствором, обогащенным сульфатом металла, что приводит к вытеснению по меньшей мере части примесей из кристаллов, обогащенных выбранным сульфатом металла.

10. Способ по п.9, дополнительно включающий удаление по меньшей мере части примесей из верхнего переливного раствора, что приводит к получению раствора, обогащенного сульфатом металла.

11. Способ по п.9 или п.10, в котором кристаллизация подаваемого раствора, обогащенного сульфатом металла, включает предпочтительную, по сравнению с другими сульфатами металлов, кристаллизацию выбранного сульфата металла из подаваемого раствора, обогащенного сульфатом металла.

12. Способ по любому из пп.9-11, дополнительно включающий повторное использование раствора в способе или в связанном способе.

13. Способ по п.12, в котором повторное использование раствора включает добавление по меньшей мере части раствора к водному раствору сульфата металла для кристаллизации.

14. Способ по любому из пп.9-13, в котором удаление по меньшей мере части примесей из верхнего переливного раствора включает осаждение или ионный обмен.

15. Способ по любому из пп.9-14, в котором приведение в контакт кристаллов, обогащенных сульфатом металла, включает обработку кристаллов, обогащенных сульфатом металла, в контуре для промывки в противотоке.

16. Способ по любому из пп.9-15, в котором выбранный сульфат металла представляет собой сульфат кобальта, сульфат никеля или сульфат марганца.

17. Способ по любому из пп.9-16, в котором кристаллы, обогащенные сульфатом металла, имеют кристаллическую решетку, и примеси распределены внутри кристаллической решетки.

18. Способ по любому из пп.9-17, в котором примеси включают следовые количества катионов металлов в степени окисления +2.

19. Способ по п.18, в котором примеси включают магний, кальций или натрий.

20. Способ по любому из пп.9-19, в котором концентрация примесей в растворе, обогащенном сульфатом металла, меньше концентрации примесей в кристаллах, обогащенных сульфатом металла.

21. Способ по любому из пп.1-6, в котором раствор, обогащенный сульфатом металла, имеет концентрацию сульфата металла, близкую к концентрации сульфата металла в подаваемом растворе, обогащенном сульфатом металла.

22. Контур промывки в противотоке для удаления примесей из кристаллизованного сульфата металла, где контур промывки в противотоке включает:

промывные резервуары, предназначенные для приема кристаллизованного сульфата металла в последовательности и промывного раствора в последовательности, обратной выбранной последовательности, где каждый промывной резервуар соединен с устройством для разделения твердого вещества и жидкости для проведения отделения кристаллизованного сульфата металла от промывного раствора, и где кристаллизованный сульфат металла из одного промывного резервуара направляют в следующий промывной резервуар последовательности, а промывной раствор из указанного одного промывного резервуара направляют в предыдущий промывной резервуар последовательности.

23. Контур промывки в противотоке по п.22, в котором каждый промывной резервуар предназначен для осуществления контакта кристаллизованного сульфата металла и промывного раствора в течение определенного времени пребывания.

24. Контур промывки в противотоке по п.23, в котором время пребывания составляет приблизительно 6 часов.

25. Контур промывки в противотоке по п.23 или п.24, в котором промывной раствор из последнего промывного резервуара в последовательности по существу не содержит примесей.

26. Контур промывки в противотоке по п.25, в котором промывной раствор из последнего промывного резервуара в последовательности представляет собой воду.

27. Контур промывки в противотоке по любому из пп.23-26, в котором промывной раствор из первого промывного резервуара в последовательности направляют рециклом в кристаллизатор сульфата металла.

28. Контур промывки в противотоке по любому из пп.23-27, в котором устройство для разделения твердого вещества и жидкости представляет собой центрифугу, сгуститель или сетчатый фильтр.

29. Контур промывки в противотоке по любому из пп.23-28, в котором сульфат металла представляет собой сульфат кобальта, сульфат никеля или сульфат марганца.

30. Контур промывки в противотоке по любому из пп.23-29, в котором кристаллизованный сульфат металла образует кристаллическую решетку, и примеси распределены внутри кристаллической решетки.

31. Контур промывки в противотоке по любому из пп.9-17, в котором примеси включают следовые количества катионов металлов в степени окисления +2.

32. Контур промывки в противотоке по п.18, в котором примеси включают магний, кальций или натрий.

33. Способ по любому из пп.1-8 или п.21, дополнительно включающий:
кристаллизацию сульфата металла из водного раствора с образованием кристаллизованного сульфата металла в маточном растворе, где маточный раствор включает некристаллизованный сульфат металла;
отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;
подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла; и

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

34. Способ по любому из пп.9-20, дополнительно включающий:

подщелачивание по меньшей мере части верхнего переливного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

35. Способ получения сульфата металла, включающий:

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

отделение кристаллизованного сульфата металла от маточного раствора;

приведение кристаллизованного сульфата металла в контакт с раствором, обогащенным сульфатом металла, для удаления из кристаллизованного сульфата металла примесей;

подщелачивание части маточного раствора для превращения некристаллизованного сульфата металла в основную соль металла и

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

36. Способ по п.35, дополнительно включающий:

очистку маточного раствора для получения раствора, обогащенного сульфатом металла.

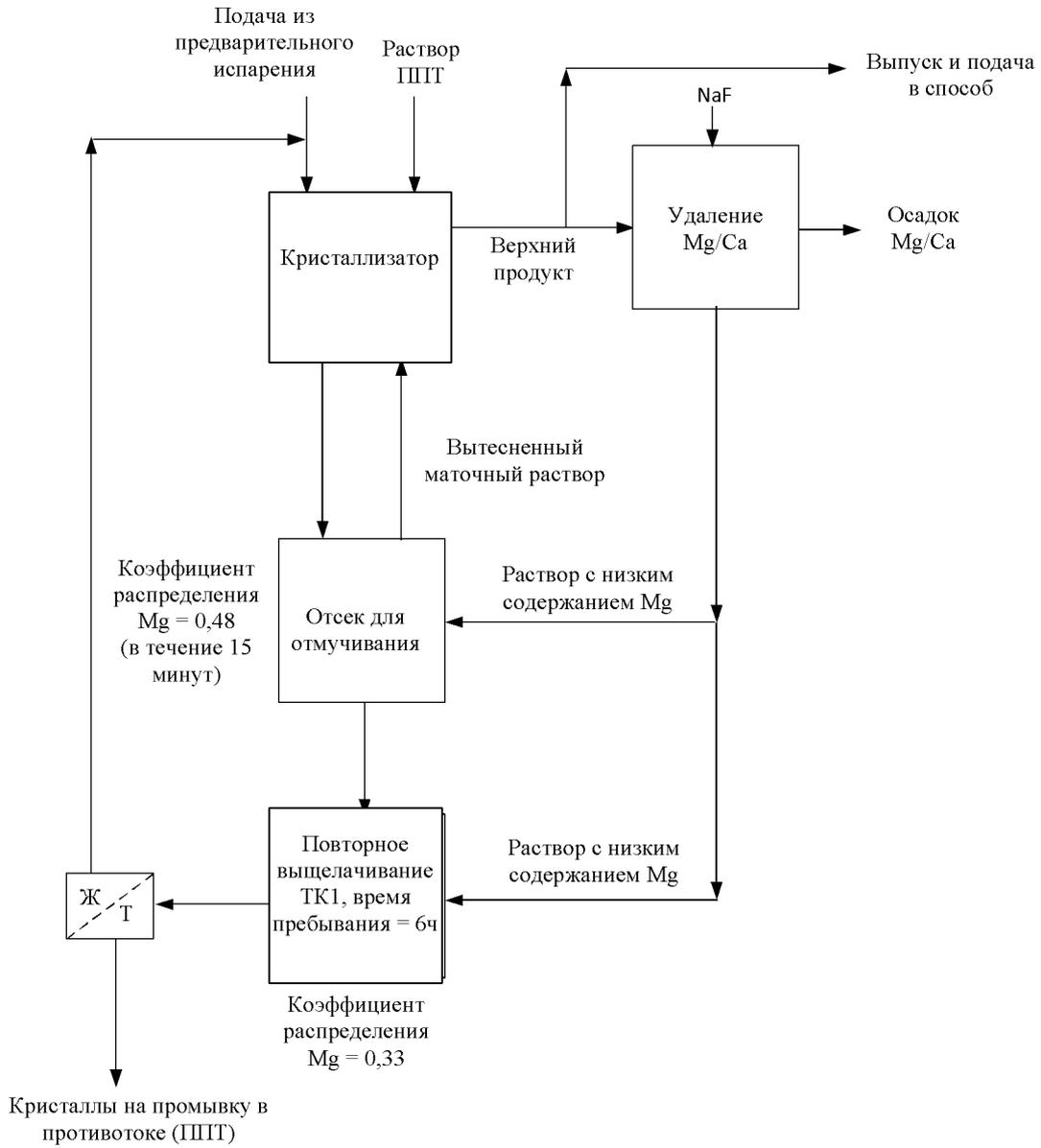
37. Способ по п. 35 или п. 36, в котором при контакте кристаллизованного сульфата металла с раствором, обогащенным сульфатом металла, образуется раствор, содержащий сульфат металла и примеси, и способ дополнительно включает:

подщелачивание части раствора, содержащего сульфат металла и примеси, для превращения сульфата металла в основную соль металла.

Фиг. 1

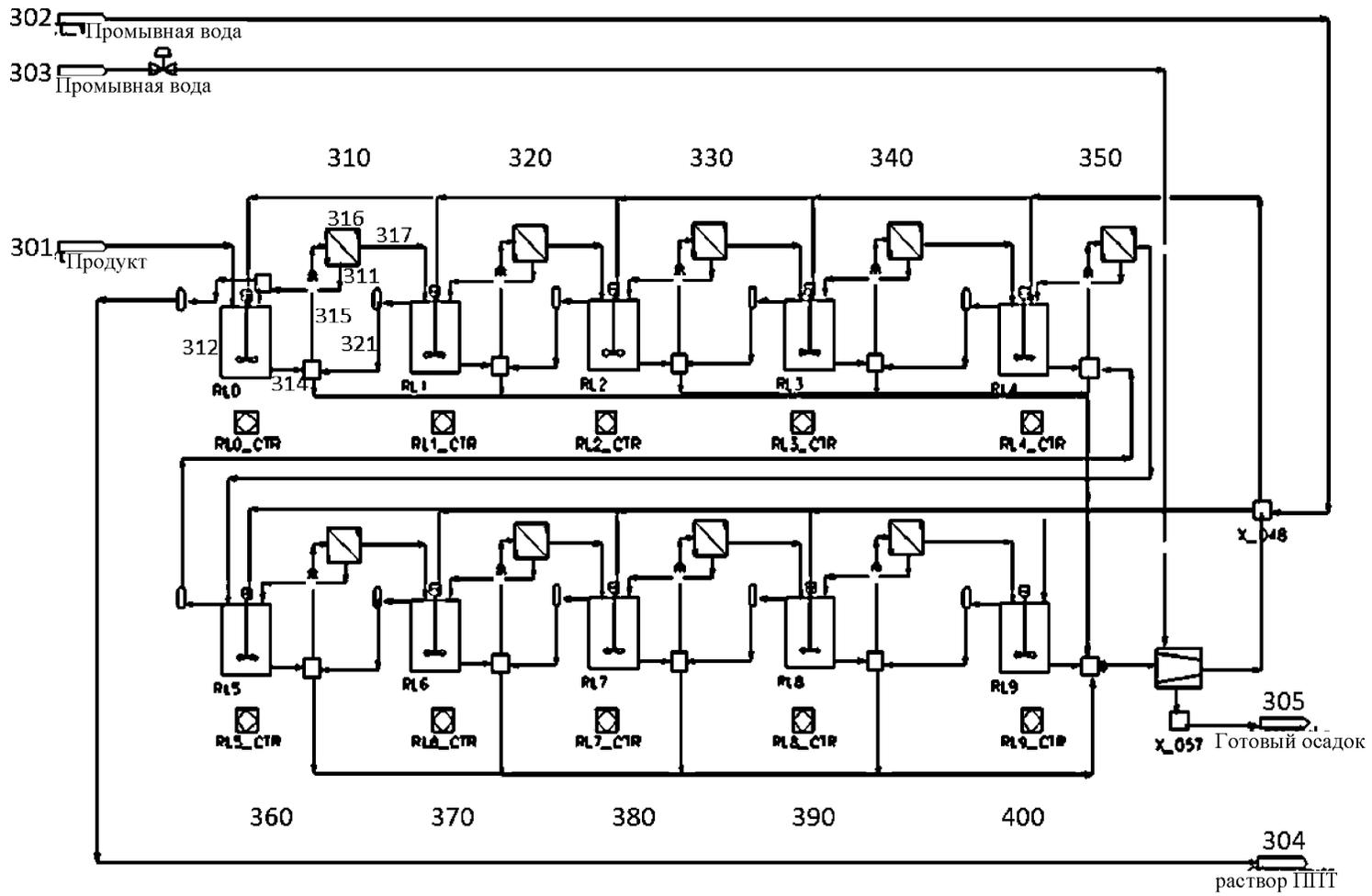


Фиг. 2



Фиг. 3

300



Фиг. 4

