

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202393285** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.05.21**

(51) Int. Cl. *C22B 3/08* (2006.01)  
*C22B 7/00* (2006.01)  
*C22B 3/00* (2006.01)  
*C22B 26/12* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2022.07.27**

---

(54) **СПОСОБ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

---

(31) **21188417.6**

(32) **2021.07.29**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/071100**

(87) **WO 2023/006826 2023.02.02**

(71) Заявитель:  
**ЮМИКОР (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Верхес Питер (BE)**

(74) Представитель:  
**Билык А.В., Поликарпов А.В.,  
Соколова М.В., Путинцев А.И.,  
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев  
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к способу кристаллизации для извлечения металлов из исходных материалов, содержащих Ni и Li. Исходные материалы или в водном растворе, или в твердой форме вступают в реакцию с водным раствором, достигая кислотности предпочтительно по меньшей мере 500 г/л серной кислоты, при температуре по меньшей мере 45°C. При разделении продуктов реакции на твердую и жидкую фазы получают твердый остаток, содержащий основную часть Ni в виде гидратированного сульфата, и выходящий раствор, содержащий основную часть Li. Этот способ особенно подходит для переработки литий-ионных перезаряжаемых аккумуляторов.

---

**A1**

**202393285**

**202393285**

**A1**

## СПОСОБ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Настоящее изобретение относится к способу кристаллизации для извлечения Ni и Li из исходных материалов или в водном растворе, или в твердой форме, которые содержат эти металлы.

В настоящее время Ni и Li часто присутствуют вместе в некоторых материалах, в частности, в материалах, связанных с производством или переработкой литий-ионных аккумуляторов. На данный момент преобладающие химические составы аккумуляторов включают катодные порошки, содержащие металлы Li, Ni, Mn и Co (NMC). В других широко применяемых химических составах используются катодные порошки, содержащие Li, Ni, Co и Al (NCA) или Li, Ni, Co, Mn и Al (NMCA). В перспективных доступных химических составах Na может заменить собой Li.

Растет потребность в переработке литий-ионных аккумуляторов, включая как производственные отходы, так и аккумуляторы с истекшим сроком службы. Это приводит к комплексной переработке отходов, в основном состоящих из литий-ионных аккумуляторов и всех их компонентов, таких как электродная фольга, электролиты, сепараторы, материалы корпуса и электронные компоненты, но, возможно, также содержащих некоторое количество нелитиевых аккумуляторов, таких как никель-кадмиевые, никель-металлогидридные и цинковые аккумуляторы. Производные от этих производственных отходов и аккумуляторов с истекшим сроком службы также доступны для переработки в виде измельченных фракций, таких как черная масса, которые являются результатом предварительной механической и/или термической обработки.

Многокомпонентность химического состава используемых материалов увеличивается к концу цикла изготовления, поскольку в изделие добавляется все больше и больше компонентов. Следовательно, аккумуляторные элементы и модули могут содержать большое число различных элементов, например Ni, Co, Mn, Li, Na, Fe, Al, V, P, F, S, Ti и Mg в катоде, Li, Ti, Si, C, Al и Cu в аноде, Li, F, P и летучие органические соединения в электролите и Al, Fe, Cu, Ni, Cr, Sb и пластмассы с содержанием Cl и Br в корпусе.

Ожидается, что в ближайшие 10 лет количество отработанных аккумуляторов превысит 100 000 тонн в год, главным образом из-за происходящего во всем мире перехода автомобильной промышленности на изготовление электромобилей. Ожидается, что, соответственно, будет расти и рынок услуг по переработке аккумуляторов. Общим

для способов переработки является необходимость отделения Li от Ni и факультативно от Mn и Co, если они присутствуют. С другой стороны, отделение Ni, Mn и Co друг от друга не всегда необходимо, поскольку соединение, содержащее все эти три металла, может стать сырьем, пригодным для производства катодного материала для новых аккумуляторов.

В одном из распространенных способов переработки аккумуляторного лома, описанном в US2019152797, для извлечения Co и Ni из очищенного щелочного раствора, содержащего Ni, Co, Li и другие элементы, используется экстракция растворителями, что приводит к получению продукта, содержащего Ni и Co, с низким содержанием Li. В этом способе расходуется стехиометрическое количество щелочи, такой как NaOH или NH<sub>4</sub>OH, с некоторым количеством восстановленного Ni. Это приводит к существенным производственным издержкам и появлению значительного количества солей.

Другие способы основаны на кристаллизации сульфата никеля из щелочных растворов, при этом Li остается в растворе. Однако из-за относительно высокого содержания Li в аккумуляторах, а, следовательно, и в щелочных растворах, Li имеет склонность к совместной кристаллизации с Ni. Чтобы свести к минимуму связанные с этим потери Li и загрязнение сульфата Ni, перед кристаллизацией Li экстрагируют из раствора. Это показано в CN108439438: обожженные литийсодержащие аккумуляторные отходы подвергают выщелачиванию кислотой с получением раствора, содержащего Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe и Cu, из которого сначала удаляют Cu, Fe и Al, после чего с помощью экстрагирующего агента удаляют Li с последующей кристаллизацией смеси сульфатов Ni, Co, Mn. Аналогичный способ также известен из CN107768763: аккумуляторные отходы выщелачивают кислотой, после чего из полученного раствора осаждением удаляют Cu, Fe и Al. Затем Li извлекают в виде LiF с использованием фтористого водорода, и кристаллизуют смесь сульфатов Ni, Co и Mn.

В патенте США № 10,995,014 описаны способы, в которых используют кристаллизацию сульфатов металлов из кислого раствора. В частности, речь идет о кристаллизации NMC (Ni, Mn, Co) из растворов, также содержащих Li. Кристаллизацию осуществляют путем удаления воды с конечным значением pH раствора около 1. Хотя в отношении Li определенная селективность и достигается, кристаллизационный раствор все еще содержит высокий уровень растворенного NMC.

В упомянутых известных способах необходим дополнительный этап удаления Li перед извлечением сульфата Ni и факультативно также сульфатов Co и Mn. Это создает целый ряд недостатков. Прежде всего, в обоих способах расход реагентов по-прежнему стехиометричен по отношению к извлекаемому Li. Кроме того, этапы экстракции

являются дорогостоящими, поскольку они обычно требуют дорогостоящего экстрагирующего агента и дополнительных этапов обработки, таких как загрузка в экстрагирующий агент металла или металлов, которые необходимо извлечь, и удаление экстрагирующего агента. Кроме того, фтористый водород является высокотоксичным реагентом, что приводит к дополнительным вложениям в средства обеспечения безопасности и к производственным издержкам. Также использование фторидов в системе усложняет последующую очистку сточных вод.

Поэтому цель настоящего изобретения – предложить способ кристаллизации для извлечения Ni из исходных растворов или твердых веществ, содержащих Ni и Li, избегая при этом необходимости этапа предварительного удаления Li.

Согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения предложен способ селективного извлечения переходных металлов M, содержащих Ni, из исходных материалов в виде водного раствора, причем упомянутый раствор также содержит Li, который включает этапы:

- кристаллизации Ni путем доведения раствора до кислотности A, выраженной в г/л серной кислоты, при температуре T, выраженной в градусах Цельсия, по формуле  $A \geq 1100 - 6,7 * T$ , где T лежит в пределах от 45°C до точки кипения раствора, благодаря чему получается смесь твердых и жидких продуктов реакции; и

- разделения продуктов реакции на твердую и жидкую фазы, благодаря чему получается твердый остаток, содержащий основную часть Ni, поступающего в процесс, в виде гидратированного сульфата никеля, и жидкие отходы, содержащие основную часть Li, поступающего в процесс.

Под «основной частью» подразумевают по меньшей мере 50% (мас.). Под «выходящим раствором» подразумевают сумму фильтрата и промывочной воды.

Типичным источником исходных материалов является фильтрат процесса кислотного выщелачивания литий-ионных аккумуляторов или полученных из них продуктов. Другим примером источника исходных материалов является продукты продувки или излишки жидкости в стандартном способе кристаллизации сульфата никеля или сульфата NiMS. Еще одним примером является продукты продувки или излишки жидкости из установки электролиза меди. Упомянутые источники исходных материалов действительно могут содержать Ni и Li, когда литий-ионные аккумуляторы подаются на какую-либо предварительную технологическую операцию.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения предложен способ селективного извлечения переходных металлов M, содержащих Ni, из исходных

материалов в твердой форме, причем упомянутые твердые частицы также содержат Li, который включает этапы:

- кристаллизации Ni путем взаимодействия твердых частиц с водной средой, доведенной до кислотности A, выраженной в г/л серной кислоты, при температуре T, выраженной в градусах Цельсия, по формуле  $A \geq 1100 - 6,7 \cdot T$ , где T лежит в пределах от 45°C до точки кипения водной среды, благодаря чему получается смесь твердых и жидких продуктов реакции; и,

- разделения продуктов реакции на твердую и жидкую фазы, благодаря чему получается твердый остаток, содержащий основную часть Ni, поступающего в процесс, в виде гидратированного сульфата никеля, и жидкие отходы, содержащие основную часть Li, поступающего в процесс.

Типичным источником исходных материалов в твердой форме, содержащих Ni и Li, является катодный материал, содержащий лом или отходы, такие как черная масса, которая является хорошо известным источником отходов при переработке литий-ионных аккумуляторов.

В упомянутом другом варианте осуществления настоящего изобретения осадок гидратированного сульфата никеля образуется из твердых частиц, а не из раствора. Однако общая идея способа одинакова независимо от того, начинается ли он с водного раствора или с твердых частиц. Не привязываясь к конкретному механизму реакции, можно предположить, что твердые частицы растворяются, и впоследствии легко кристаллизуются из жидкой фазы.

Оба варианта осуществления настоящего изобретения основаны на скачке растворимости Ni и Li при достижении высоких концентраций серной кислоты и повышенных температур: растворимость Ni резко снижается, в то время как растворимость Li увеличивается. Это позволяет осуществлять селективную кристаллизацию Ni, то есть без одновременного осаждения Li, даже в растворах с значительной концентрацией Li. Таким образом, в большинстве практических случаев этап предварительного удаления Li не требуется.

Под «доведением» водной среды или раствора подразумевается, что требуемая температура достигается путем нагревания с использованием внешних средств или за счет уменьшения энтальпии при добавлении высококонцентрированной серной кислоты. Требуемую концентрацию кислоты можно получить добавлением высококонцентрированной серной кислоты или выпариванием воды. Предпочтительно выпаривание можно проводить при низком давлении. Добавление кислоты и выпаривание воды можно совмещать. Очевидно, следует избегать выпаривания количества воды,

превышающего предел растворимости  $Li$ . Содержащий  $Ni$  и  $Li$  сильноокислый раствор, полученный на предшествующем этапе способа, можно использовать непосредственно, с небольшим дополнительным подкислением или без него. Это может иметь место при переработке растворов кислотного выщелачивания или электролиза.

Приведенная выше формула определяет взаимосвязь между кислотностью и температурой, необходимую для обеспечения приемлемой селективности. Действительно, было обнаружено, что при понижении кислотности более высокие температуры кристаллизации являются предпочтительными. Эти условия действительно способствуют образованию низших гидратов  $Ni$ , таких как моногидрат сульфата  $Ni$ , и замедляют образование более высоких гидратов  $Ni$ , таких как гексагидрат сульфата  $Ni$ . В сочетании с определенными выше условиями кислотности и температуры достигается низкая остаточная растворимость  $Ni$ , что приводит к низким потерям  $Ni$  в материнском растворе.

Температура раствора ниже  $45^{\circ}C$  не является приемлемой. Предпочтительной является температура по меньшей мере  $50^{\circ}C$ , но еще более предпочтительной является температура по меньшей мере  $60^{\circ}C$ . Если необходимый уровень кислотности достигается добавлением концентрированной кислоты, уменьшение энтальпии обычно приводит к нагреванию раствора выше необходимого минимума. Минимальная температура также важна в том случае, если необходимая кислотность достигается за счет испарения воды: если не применяется дорогостоящая технология высокого вакуума, при более низких температурах испарение происходит слишком медленно. Независимо от температуры, предпочтительным является раствор, содержащий по меньшей мере 500 г/л или даже по меньшей мере 600 г/л серной кислоты.

При использовании твердых частиц, содержащих  $Ni$ ,  $Mn$  или  $Co$  с более высокой степенью окисления, может быть добавлен восстановитель, что позволит легче снизить степень окисления  $Ni$ ,  $Mn$  и  $Co$  до 2. Двухвалентные катионы хорошо растворимы, тогда как катионы с более высокой валентностью малорастворимы. Это позволит реализовать предложенный выше механизм растворения-кристаллизации. В отсутствие восстановителя  $Mn$  будет, в частности, проявлять тенденцию к образованию нерастворимых оксидов. Тем не менее, эту особенность можно превратить в преимущество, если необходимо будет отделить  $Mn$  от  $Ni$  и  $Co$ :  $Ni$  и  $Co$  образуют водорастворимый гидратный сульфат, в то время как  $Mn$  остается в виде нерастворимого оксида.

Этап разделения твердой и жидкой фаз предпочтительно может быть проведен при температуре ниже  $60^{\circ}C$ , даже если кристаллизацию проводят при более высокой температуре. Действительно, оказывается, что после образования кристаллизованных

частиц их существенного повторного растворения не происходит. Более низкие рабочие температуры приводят к уменьшению коррозии сепарационного оборудования. Соответствующим оборудованием для разделения твердой и жидкой фаз являются декантеры, центрифуги и все типы фильтров. Этот этап разделения твердой и жидкой фаз обычно также подразумевает этап промывания. Промывание может быть выполнено с помощью воды.

Содержащие литий жидкие отходы, будучи очень кислыми, предпочтительно могут быть использованы в соответствии со следующими иллюстративными примерами:

- как рециркуляционный источник жидкости для кислотного выщелачивания литий-ионных аккумуляторов или продуктов их переработки;
- как выщелачивающий или нейтрализующий агент в операциях переработки литиевой руды, такой как сподумен;
- как источник серной кислоты после отделения кислоты, например, с использованием установки экстракции растворителем серной кислоты или системы очистки кислоты; и
- для восстановления Li, например, использованием замещения растворителя.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения кислотность  $A$  раствора, выраженная в г/л серной кислоты, и температура  $T$  раствора, выраженная в градусах Цельсия, выбираются по формуле  $A \geq 1250 - 6,7 * T$ , где  $T$  лежит в пределах от  $50^{\circ}\text{C}$  до точки кипения раствора. Это обеспечивает более низкую остаточную растворимость Ni и дальнейшее увеличение растворимости Li. Специалист легко оптимизирует эксплуатационный режим, доводя выход Ni в гидратированный сульфат никеля до максимальной величины, избегая при этом превышения предела растворимости Li.

Следует отметить, что описанные выше условия способа пригодны также для извлечения Ni и Na. Na действительно имеет тенденцию осаждаться в виде двойной соли с Ni, и эту проблему можно частично или полностью избежать при работе в условиях, определенных в настоящем документе.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения основная часть Li составляет по меньшей мере 80% (масс.) или предпочтительно по меньшей мере 90% (масс.) Li, поступающего в процесс.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения основная часть Ni составляет по меньшей мере

60% (масс.) или предпочтительно по меньшей мере 80% (масс.) Ni, поступающего в процесс.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения твердый остаток, полученный на этапе разделения твердой и жидкой фаз, содержит гидратированные сульфаты по формуле  $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  представляет собой средний коэффициент гидратации, при  $x < 5$ , предпочтительно при  $x < 2$ .

Эти особенности отражают ограниченный или пониженный коэффициент гидратации остатков. Предпочтительно образуются только малорастворимые соединения. Этот результат достигается применением ограничений по уровню кислотности и температуре, предусмотренных в любом из вышеперечисленных вариантов осуществления настоящего изобретения. Более высокие уровни кислотности и температуры приводят к более низкому коэффициенту гидратации. На этапе высушивания при  $50^\circ\text{C}$  в течение 24 часов удаляется большая часть излишков воды (влаги) из остатка. Как показано в примерах, этап дальнейшего прокаливания при  $250^\circ\text{C}$  приводит к образованию моногидрата сульфата никеля ( $x=1$ ), в то время как нагревание до  $400^\circ\text{C}$  удаляет большую часть гидратационной воды ( $x=0$ ). Таким образом, потерю массы при  $250^\circ\text{C}$  можно использовать для расчета коэффициента гидратации соли  $\text{NiSO}_4$ . Дегидратация солей других металлов в остатке также может вносить вклад в измеренную потерю массы при  $250^\circ\text{C}$ , и ее следует учитывать при расчете коэффициента гидратации  $\text{NiSO}_4$ .

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения исходные материалы имеют массовое соотношение Ni:Li по меньшей мере 0,15. Такое соотношение позволяет осуществлять кристаллизацию даже при низких концентрациях Ni с выходом не менее 60%, избегая при этом нежелательного осаждения Li.

В вариантах осуществления настоящего изобретения, которым отдается предпочтение, получают концентрат с высоким содержанием никеля. Этот результат достигается благодаря образованию низших гидратов, таких как моногидрат сульфата никеля. Это отличается от известных способов кристаллизации, которые обычно приводят к образованию гексагидрата сульфата никеля.

Чистый гексагидрат сульфата Ni имеет содержание Ni 22% (масс.), тогда как чистый моногидрат сульфата Ni имеет содержание Ni 34% (масс.). В зависимости от условий протекания реакции, рядом друг с другом могут присутствовать различные виды гидратов Ni. Это затрудняет определение на практике точного количества моногидрата

сульфата никеля. Ретроспективно подсчитанные значения будут средними по всем видам гидратов. Однако образование моногидрата сульфата Ni остается целесообразным, даже если указанное выше теоретическое максимальное значение 34% (масс.) не достигнуто.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения исходные материалы дополнительно содержат Co. Co может осаждаться вместе с Ni, что является преимуществом. В таком варианте осуществления настоящего изобретения молярное соотношение Ni:Co предпочтительно составляет по меньшей мере 1. Такое соотношение гарантирует, что растворимость Co будет пониженной по сравнению с таким же раствором, но с меньшим количеством Ni или без него. Поскольку Co является наиболее ценным металлом, важно обеспечить очень хороший выход Co в твердом остатке. В примерах был продемонстрирован значительный усиливающий эффект взаимодействия между Ni и Co.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения Ni и Co в сумме составляют основную часть упомянутых переходных металлов M.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения исходные материалы дополнительно содержат Mn.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения исходные материалы получают из перезаряжаемых аккумуляторов, в частности из литий-ионных аккумуляторов. Под «полученные из перезаряжаемых аккумуляторов» подразумеваются жидкие или твердые продукты, связанные с производством или переработкой перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов или продуктов их переработки, такие как новые или отработанные перезаряжаемые аккумуляторы, производственные отходы, лом, растворы для выщелачивания и черная масса. Современные перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы обычно содержат Li, Ni, Mn и Co в виде однородной смеси. В проектируемых перезаряжаемых аккумуляторах Li может быть заменен на Na. Аккумуляторы могут содержать множество других элементов, которые в процессе переработки будут считаться неизбежными загрязняющими примесями. Предложенный способ пригоден для переработки таких аккумуляторов и их отходов, поскольку Li отделяется от Ni, Mn и Co. Тот факт, что эти три металла кристаллизуются одновременно, является преимуществом, поскольку многие процессы приготовления исходных материалов для перезаряжаемых аккумуляторов включают исходное соединение,

содержащее именно эти три металла. Для достижения желаемого состава соотношения трех металлов можно регулировать до или после осаждения.

В еще одном варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения Ni составляет основную часть указанных переходных металлов М.

Настоящее изобретение описано в примерах 1-7.

Пределы растворимости Li и Ni были исследованы в примерах 1-3. Результаты показаны на Фиг. 1-4:

- На Фиг. 1 показана растворимость Li и Ni в зависимости от кислотности при 90°C;

- На Фиг. 2 показана растворимость Li и Ni в зависимости от кислотности при 50°C;

- На Фиг. 3 показана растворимость Li и Co в зависимости от кислотности при 80°C в присутствии Ni;

- На Фиг. 4 показана растворимость Li и Co в зависимости от кислотности при 80°C в отсутствие Ni (сравнительная); и

- На Фиг. 5 показаны результаты ТГА соответствующих гидратов металлов, демонстрирующие частичную дегидратацию при 250°C и полную дегидратацию при 400°C.

**Пример 1:** система Ni-Li в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 90°C

Исследования кристаллизации выполнены в различных растворах, приготовленных согласно Таблице 1.

Таблица 1: Растворы, содержащие Li и Ni

№	Ni, г/л	Li, г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Объем, мл
1	100	25	100	100
2	100	25	200	100
3	100	25	300	100
4*	100	25	400	100
5*	100	25	500	100

\*Могут присутствовать нерастворенные соли металлов

Каждый раствор перемешивают и нагревают до 90°C. Воду выпаривают до тех пор, пока общий объем не уменьшится вдвое. В ходе этого выпаривания Ni и Li достигают предела насыщения, и кристаллизуются в виде гидратов NiSO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Затем суспензию фильтруют в воронке Бюхнера. Растворы исследуют на содержание Ni и Li, а концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определяют титрованием. Результаты показаны на Фиг. 1.

Упомянутые исследования кристаллизации показывают, что концентрация NiSO<sub>4</sub> резко падает с уровня выше 500 г/л при 90°C, в то время как растворимость Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

увеличивается. Это подтверждает возможность достижения высокого выхода и селективности кристаллизации Ni.

**Пример 2:** поведение системы Ni-Li в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 50°C

Исследования кристаллизации выполнены в различных растворах, приготовленных согласно Таблице 2.

Таблица 2: растворы, содержащие Li и Ni

№	Ni, г/л	Li, г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Объем, мл
6	100	25	300	100
7*	100	25	400	100
8*	100	25	500	100

\*Могут присутствовать нерастворенные соли металлов

Эти растворы обрабатывают аналогично растворам, указанным в Примере 1. Однако вместо 90°C была выбрана температура 50°C. Результаты показаны на Фиг. 2.

Упомянутые исследования кристаллизации показывают, что для полного подавления растворимости Ni при 50°C требуется более высокая концентрация кислоты по сравнению с 90°C. Чтобы гарантировать очень хороший выход и селективность Ni по отношению к Li, при 50°C предпочтительной является концентрация кислоты по меньшей мере 750 г/л.

**Пример 3:** Влияние Ni на кристаллизацию Co

Исследования кристаллизации выполнены в различных растворах, приготовленных согласно Таблице 3 и Таблице 4.

Таблица 3: растворы, содержащие Li, Ni и Co

№	Co, г/л	Ni, г/л	Li, г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Объем, мл
9	25	75	25	200	100
10	25	75	25	300	100
11*	25	75	25	400	100
12*	25	75	25	500	100

\*Могут присутствовать нерастворенные соли металлов

Таблица 4: растворы без Ni, содержащие Li и Co (в сравнении)

№	Co, г/л	Li, г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Объем, мл
13	100	25	200	100
14	100	25	300	100
15*	100	25	400	100
16*	100	25	500	100

\*Могут присутствовать нерастворенные соли металлов

Эти растворы обрабатывают аналогично растворам, указанным в Примере 1. Однако вместо 90°C была выбрана температура 80°C. Результаты показаны на Фиг. 3 и Фиг. 4.

Эти результаты подтверждают, что присутствие Ni способствует кристаллизации Co. Когда в системе отсутствует H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в продуктах кристаллизации все еще присутствует почти вдвое больше Co.

Способ селективного извлечения дополнительно показан в Примерах 4-7.

**Пример 4:** процесс начинается с раствора Ni-Li

В лабораторный сосуд емкостью 2 л заливают 1 л раствора, содержащего 110 г/л Ni, 11,4 г/л Li в виде сульфатов и 250 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор перемешивают, и нагревают до температуры 95°C. Воду выпаривают до получения общего объема суспензии 500 мл. Выпаривание проводят при атмосферном давлении в течение 3 часов.

Суспензию фильтруют в предварительно нагретой воронке Бюхнера. Получают 300 мл фильтрата, содержащего 11,8 г/л Ni и 32 г/л Li. Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в полученном фильтрате, определенная титрованием, составляет 710 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Остаток промывают водой объемом 430 мл. В производственной практике промывочная вода перерабатывается и не считается потерей. Поэтому в этом и последующих примерах к выходу прибавляется содержание промывочных вод. Получается 392 г кристаллов, содержащих 25% Ni и всего 0,3% Li. Остаток дополнительно содержит сульфаты и гидратационную воду. После промывки остаток сушат при температуре 50°C в течение 24 часов для удаления всей впитавшейся воды. После сушки в вакуумной печи при 250°C в атмосфере N<sub>2</sub> в течение 1 часа потеря массы составляет 26%. Такая потеря массы соответствует удалению H<sub>2</sub>O при превращении соли сульфата никеля в соль моногидрата. 26% потери массы соответствуют 3,4 моля H<sub>2</sub>O на моль Ni. Следовательно, кристаллическая соль сульфата никеля имеет средний коэффициент гидратации x на уровне 4,4, что значительно ниже обычного коэффициента гидратации 6.

Таблица 5: массовый баланс процесса извлечения, начинающегося с раствора Ni-Li

	Вход, г	Фильтрат, г	Остаток, г	Промывочная вода, г
Ni	110	3,4	97,5	9,1
Li	11,4	9,2	0,5	1,7

Это исследование показывает, что достигнут высокий выход селективной кристаллизации NiSO<sub>4</sub>: кристаллизуется 89% Ni. Выход Ni можно дополнительно увеличить за счет повторного использования промывочной воды в процессе кристаллизации. В кристаллах присутствует лишь незначительное загрязнение Li. Li извлекают из жидких отходов (сумма фильтрата и промывочной воды) с выходом 95%.

**Пример 5:** процесс начинается с раствора NMC-Li

В лабораторный сосуд емкостью 2 л заливают 1 л раствора, содержащего 68 г/л Ni, 23 г/л Mn, 24 г/л Co, 14 г/л Li, 11 г/л Na и 10 г/л Al в виде сульфатов.

Раствор перемешивают, добавляя 400 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 1740 г/л. Смесь нагревают до  $95^\circ\text{C}$  на нагревательной плите. Воду выпаривают до получения общего объема суспензии 950 мл. Суспензию фильтруют в нагреваемой воронке Бюхнера. Получают 810 мл фильтрата, содержащего 6,2 г/л Ni, 0,02 г/л Mn, 0,01 г/л Co, 16 г/л Li, 13 г/л Na и 11 г/л Al. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , определенная титрованием, составляет 830 г/л. Остаток промывают водой объемом 670 мл. Получают 320 г сухого остатка, содержащего 18,8% Ni, 7% Mn, 7,1% Co, 0,2% Li и 0,01% Na. Остаток также содержит сульфат, гидратационную воду и минимальные примеси. После промывки остаток сушат при  $50^\circ\text{C}$  в течение 24 часов для удаления всей впитавшейся воды. После сушки проводят термогравиметрический анализ (ТГА) высушенных кристаллов в атмосфере  $\text{N}_2$ . Результаты ТГА показаны на Фиг. 5. Потеря массы во время сушки при  $250^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  во время проведения ТГА (этап А на Фиг. 5) составляет 2,6%. Это соответствует потере массы 0,3 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на моль суммы Ni и Co, что соответствует среднему коэффициенту гидратации  $x$  на уровне 1,3. Предполагается, что после кристаллизации  $\text{MnSO}_4$  присутствует в виде моногидратной соли, и не подвергается дальнейшей дегидратации при  $250^\circ\text{C}$ . После дегидратации при  $250^\circ\text{C}$  соль дополнительно нагревают до  $400^\circ\text{C}$  для удаления всей гидратационной воды ( $x=0$ ). При нагревании от  $250^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  потеря массы измерена на уровне 10% (этап В на Фиг. 5). Такая потеря массы подтверждает то, что Ni, Co и Mn присутствовали в виде моногидратных сульфатных солей при  $250^\circ\text{C}$  ( $x=1$ ).

Таблица 6: массовый баланс процесса извлечения, начинающегося с раствора NMC-Li

	Вход, г	Фильтрат, г	Остаток, г	Промывочная вода, г
Ni	67,9	5,0	59,6	3,3
Co	23,94	0,0	22,7	1,2
Mn	22,96	0,0	21,8	1,1
Li	14,0	12,9	0,5	0,6
Al	10,0	8,9	0,7	0,4
Na	11,06	10,6	0,1	0,4

В этом примере показаны высокие выходы извлечения Ni, Mn и Co в кристаллах. Достигнут высокий, т.е. 91%, выход при кристаллизации NMC при примеси лития в кристаллах всего 0,2%. Li извлекают из жидких отходов (сумма фильтрата и промывочной воды) с выходом 96%. Основная часть примесей, таких как Na и Al, остается в растворе. Выход Ni, Mn и Co может быть дополнительно увеличен за счет повторного использования промывочной воды в процессе кристаллизации.

**Пример 6:** процесс начинается с NMC-Li в твердой форме

300 г катодного порошка NMC состава 25% Ni, 15% Mn, 15% Co и 5,2% Li смешивают с 200 мл воды, и наливают в лабораторный сосуд емкостью 2 л. Лабораторный

сосуд помещают на нагревательную плиту, и перемешивают, чтобы катодный порошок оставался во взвешенном состоянии. Затем добавляют 1 л концентрированной  $H_2SO_4$  с концентрацией 1740 г/л, и повышают температуру до  $95^\circ C$ . Чтобы обеспечить двухвалентность Ni, Mn и Co, к смеси в течение  $9\frac{1}{2}$  часов добавляют 775 мл 30% раствора  $H_2O_2$  в качестве восстановителя. Смесь фильтруют в нагретой воронке Бюхнера. Получают 1,6 л фильтрата. Фильтрат содержит 3,8 г/л Ni, 6,5 г/л Mn, 2,2 г/л Co и 8,4 г/л Li. Концентрация  $H_2SO_4$  была определена титрованием, и составила 775 г/л.

Остаток промывают водой объемом 850 мл. Получают 567 г сухого остатка, содержащего 12% Ni, 6,3% Mn, 7,4% Co и 0,3% Li. Остаток дополнительно содержит сульфат и гидратационную воду.

Таблица 7: массовый баланс процесса извлечения, начинающегося с NMC-Li в твердой форме

	Вход, г	Фильтрат, г	Остаток, г	Промывочная вода, г
Ni	75	5,9	67,3	1,8
Co	45	3,4	40,5	1,1
Mn	45	10,1	33,5	1,4
Li	15,6	13,1	1,5	1,0

В этом примере показана реакция *in situ* твердых веществ, содержащих Ni и Li, обработанных при высокой кислотности. Оксид Ni в твердом веществе превращается в сульфат, а большая часть Li растворяется. Mn и Co ведут себя аналогично Ni. Для Ni, Mn и Co достигается общий выход 83%. Выход Ni, Mn и Co можно дополнительно увеличить за счет повторного использования промывочной воды в процессе кристаллизации. 90% Li извлекают из жидких отходов (сумма фильтрата и промывочной воды).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективного извлечения переходных металлов М, содержащих Ni, из исходных материалов в виде водного раствора, причем упомянутый раствор также содержит Li, который включает этапы:

- кристаллизации Ni путем доведения раствора до кислотности А, выраженной в г/л серной кислоты, при температуре Т, выраженной в градусах Цельсия, по формуле  $A \geq 1100 - 6,7 \cdot T$ , где Т лежит в пределах от 45°C до точки кипения раствора, благодаря чему получается смесь твердых и жидких продуктов реакции; и

- разделения продуктов реакции на твердую и жидкую фазы, благодаря чему получается твердый остаток, содержащий основную часть Ni, поступающего в процесс, в виде гидратированного сульфата никеля, и жидкие отходы, содержащие основную часть Li, поступающего в процесс.

2. Способ селективного извлечения переходных металлов М, содержащих Ni, из исходных материалов в твердой форме, причем упомянутые твердые частицы также содержат Li, который включает этапы:

- кристаллизации Ni путем взаимодействия твердых частиц с водной средой, доведенной до кислотности А, выраженной в г/л серной кислоты, при температуре Т, выраженной в градусах Цельсия, по формуле  $A \geq 1100 - 6,7 \cdot T$ , где Т лежит в пределах от 45°C до точки кипения водной среды, благодаря чему получается смесь твердых и жидких продуктов реакции; и

- разделения продуктов реакции на твердую и жидкую фазы, благодаря чему получается твердый остаток, содержащий основную часть Ni, поступающего в процесс, в виде гидратированного сульфата никеля, и жидкие отходы, содержащие основную часть Li, поступающего в процесс.

3. Способ по п. 1 или п. 2, который отличается тем, что кислотность А раствора, выраженная в г/л серной кислоты, и температура Т раствора, выраженная в градусах Цельсия, выбираются по формуле  $A \geq 1250 - 6,7 \cdot T$ , где Т лежит в пределах от 50°C до точки кипения раствора.

4. Способ по любому из пп. 1-3, который отличается тем, что упомянутая основная часть Li составляет по меньшей мере 80% (масс.), предпочтительно по меньшей мере 90% (масс.) Li, поступающего в процесс.

5. Способ по любому из пп. 1-4, который отличается тем, что упомянутая основная часть Ni составляет по меньшей мере 60% (масс.), предпочтительно по меньшей мере 80% (масс.) Ni, поступающего в процесс.

6. Способ по любому из пп. 1-5, который отличается тем, что твердый остаток, полученный на этапе разделения твердой и жидкой фаз, содержит гидратированные сульфаты в соответствии с формулой  $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  – средний коэффициент гидратации, при этом  $x < 5$ , предпочтительно  $x < 2$ .

7. Способ по любому из пп. 1-6, который отличается тем, что исходные материалы имеют массовое соотношение Ni:Li по меньшей мере 0,15.

8. Способ по любому из пп. 1-7, который отличается тем, что исходные материалы дополнительно содержат Co.

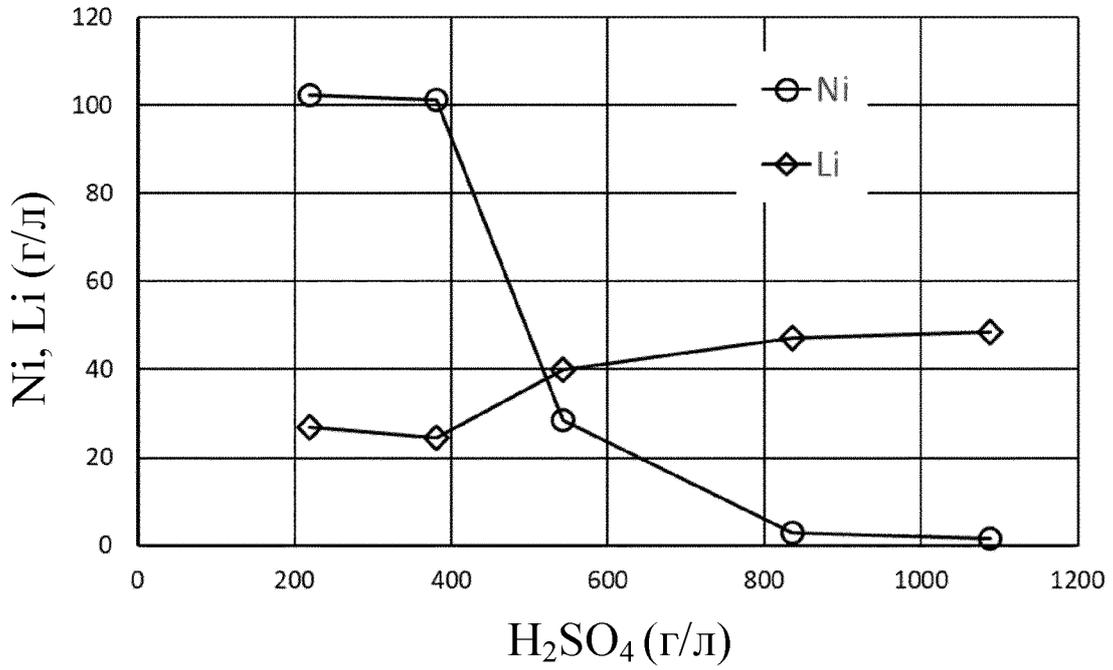
9. Способ по п. 8, который отличается тем, что молярное соотношение Ni:Co составляет по меньшей мере 1.

10. Способ по п.9, который отличается тем, что Ni и Co в сумме составляют основную часть упомянутых переходных металлов M.

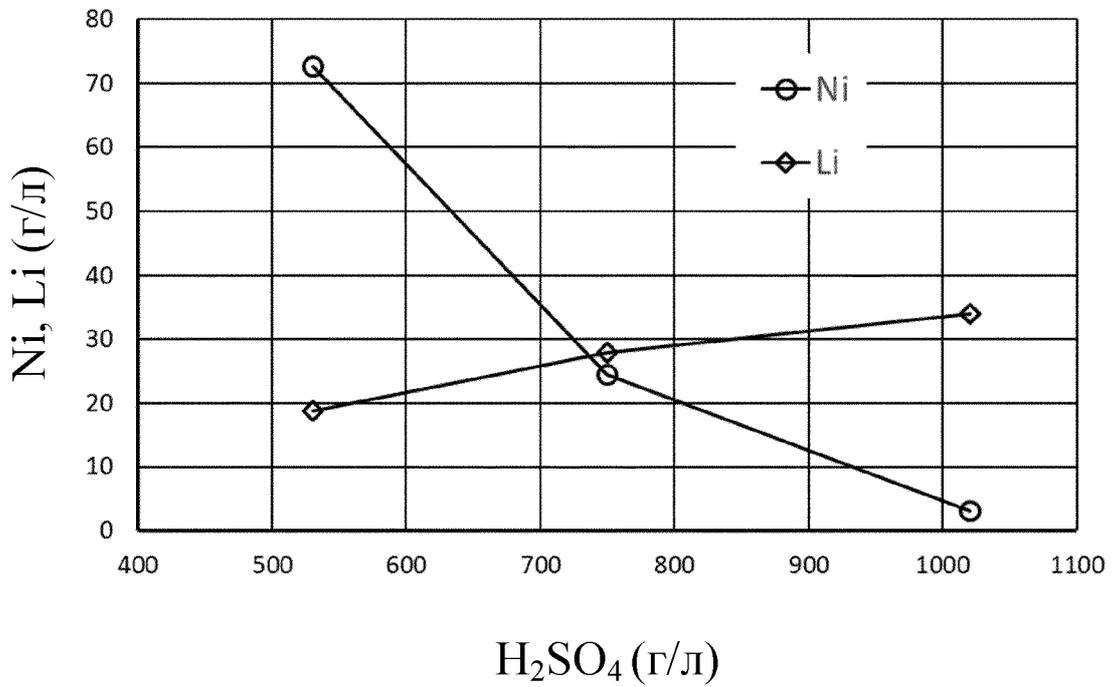
11. Способ по любому из пп. 1-10, который отличается тем, что исходные материалы дополнительно содержат Mn.

12. Способ по любому из пп. 1-11, который отличается тем, что исходные материалы получают из перезаряжаемых аккумуляторов, в частности, из литий-ионных аккумуляторов.

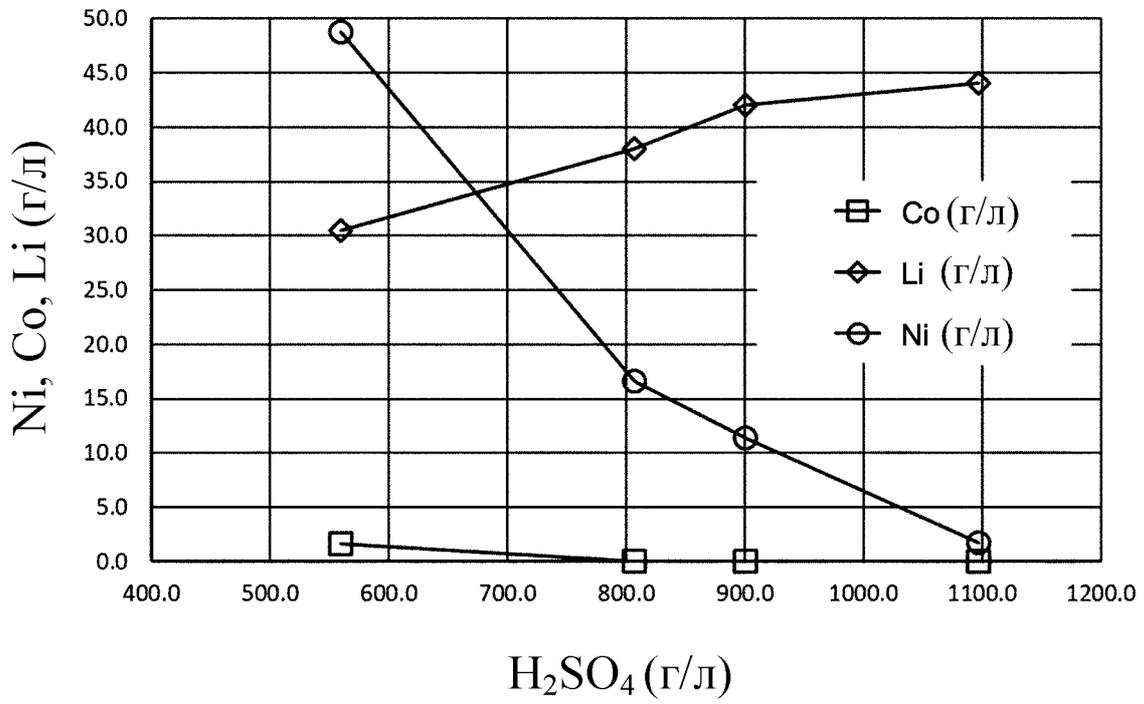
13. Способ по любому из пп. 1-11, который отличается тем, что Ni составляет основную часть указанных переходных металлов M.



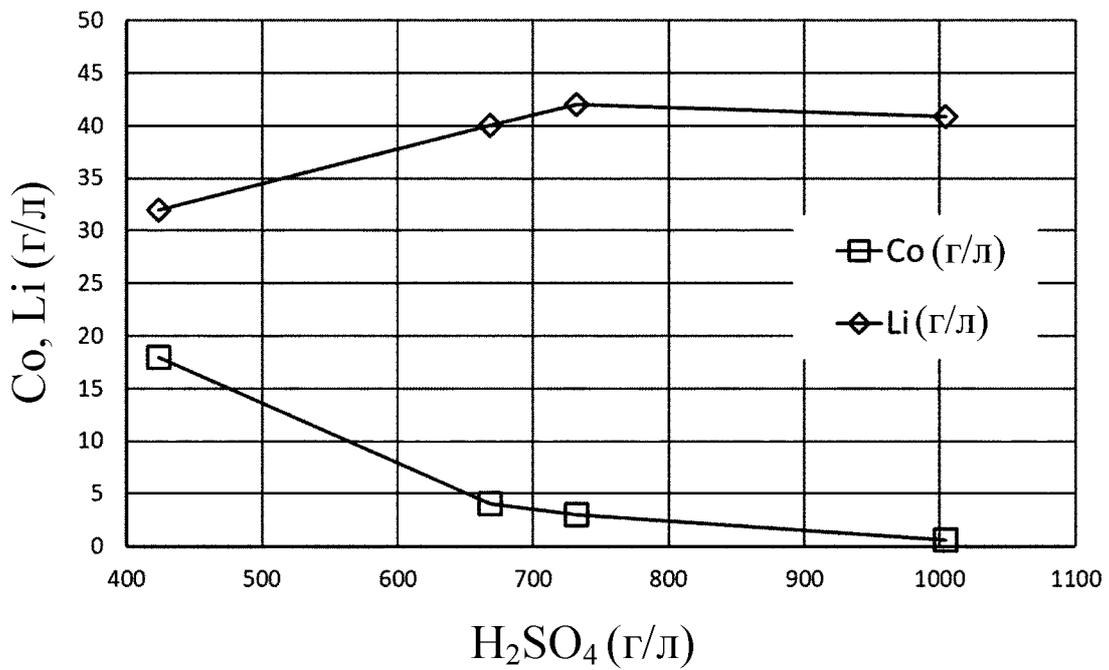
Фиг. 1



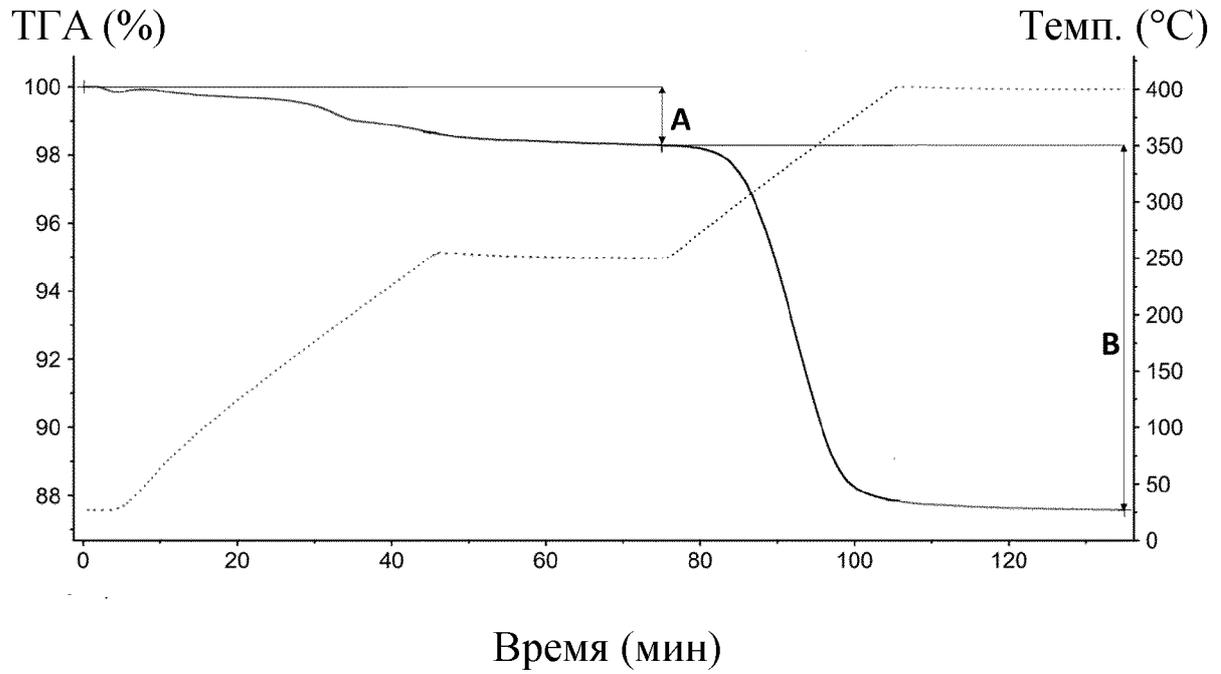
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5