

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491346** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.10.03

(22) Дата подачи заявки
2022.11.28

(51) Int. Cl. *C22B 3/06* (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

(54) **СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ**

(31) **21211405.2**

(32) **2021.11.30**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/083478**

(87) **WO 2023/099401 2023.06.08**

(71) Заявитель:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:

Класен Барт, Дениссен Йос (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 раскрывает способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1 мас.% Cu, включающий этапы: контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, выбранным между минимальным, пригодным для растворения 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и максимальным, пригодным для растворения 100% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe, получая тем самым выщелачивающий раствор, содержащий основную часть Cu и одного или нескольких из Ni и Co, и остаток, содержащий основную часть Fe; и отделение выщелачивающего раствора от остатка. Cu, Ni и/или Co из порошка сплава растворяют, тогда как основную часть Fe отбрасывают в твердый остаток, и отделяют путем разделения твердой и жидкой фаз.

A1

202491346

202491346

A1

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Настоящее изобретение имеет отношение к гидрометаллургии, и описывает процесс селективного растворения металлов, таких как медь, никель или кобальт, из сплавов, полученных в результате переработки аккумуляторных батарей, в кислых и окислительных условиях, с удалением железа.

На протяжении всего жизненного цикла литий-ионной аккумуляторной батареи образуются различные отходы и вторичное сырье, которые необходимо перерабатывать из-за экологических проблем, а также из-за наличия ценных металлов, содержащихся в этих аккумуляторных батареях.

Образование отходов начинает происходить уже во время производства литий-ионных аккумуляторных батарей. Из-за высоких стандартов качества и неэффективности процесса различные части литий-ионных аккумуляторных батарей отбраковываются или сдаются на лом на разных этапах процесса. В процессе производства это вторичное сырье может варьироваться от некондиционных катодных порошков, электродной фольги, комбинаций анодной, сепараторной или катодной фольги, аккумуляторных элементов без электролита, аккумуляторных элементов с электролитом до заряженных аккумуляторных элементов и модулей. С точки зрения управления ликвидацией и переработкой отходов, сложность этих материалов возрастает к концу производственного процесса, поскольку в продукт добавляется все больше и больше материалов. Превращенные в лом аккумуляторные элементы содержат большую часть элементов таблицы Менделеева, например, Ni, Co, Mn, Li, Fe, Al, V, P, F, C, Ti или Mg в катоде, Li, Ti, Si, C, Al или Cu в аноде, Li, F, P или VOC (летучие органические соединения) в электролите, Al, Fe, Cu, Ni, Cr или пластмассы, содержащие Cl или Br, в корпусе и многое другое в зависимости от развития технологий производства литий-ионных аккумуляторных батарей.

Помимо всех этих отходов производства литий-ионных аккумуляторных батарей, по истечении срока службы батареи также превращаются в отходы. С точки зрения сложности материала эти аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы сравнимы с аккумуляторными элементами, сдаваемыми в металлолом в конце производственного процесса. Они могут быть еще более сложными, поскольку сбор и сортировка аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы не являются на 100% избирательной по отношению к литий-ионным аккумуляторным батареям. Это означает, что переработчику литий-ионных аккумуляторных батарей также приходится справляться с незначительными фракциями всех типов других аккумуляторных батарей, таких как щелочные, Ni-Cd, NiMH или Zn аккумуляторные батареи, которые могут быть смешаны с литий-ионными аккумуляторными батареями.

WO 2020/212546 описывает схему извлечения ценных металлов из отработанных аккумуляторных батарей или их лома, которая начинается с операции пирометаллургической плавки фракций отходов. В ходе плавки образовывался металлический сплав, содержащий большую часть Ni, Co, Mn, Cu и Fe из исходного материала, с отделением этих элементов от примесей, которые отбрасывали в шлак. Фракцию металлического сплава затем отделяли от шлака, превращали в порошок и подвергали дальнейшей гидрометаллургической обработке. После растворения всего сплава в кислых условиях медь сначала удаляли путем цементации, которая представляет собой осаждение металлической меди. Затем на отдельном этапе удаляли Fe путем окисления O_2 и добавления Na_2CO_3 в качестве нейтрализующего агента, в результате чего образовывался осадок Fe.

Такой подход последовательной цементации Cu и осаждения Fe из растворов, содержащих Ni и/или Co, является обычной практикой. Действительно, большинство операций по удалению железа основаны на осаждении нерастворимых соединений Fe^{3+} при низких концентрациях свободной кислоты. Это, например, объяснено в публикации Monhemius et al., The iron elephant: A brief history of hydrometallurgists' struggles with element no. 26, CIM Journal 8(4): p. 197-206, 2017. В таких процессах обычно используется комбинация окислителей для ускорения превращения двухвалентного железа в трехвалентное, а также основных нейтрализующих реагентов свободной кислоты, способствуя осаждению соединений трехвалентного железа при низких концентрациях свободной кислоты. Обычными окислителями являются воздух, O_2 , H_2O_2 и Cl_2 . Однако можно применять и более сильные окислители, например, гипохлорит, персульфаты или перманганатные соли. В качестве нейтрализующих реагентов обычно используются гидроксиды или карбонаты, в частности, NaOH, Na_2CO_3 , $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, NH_4OH или $(NH_4)_2CO_3$.

Помимо Fe в исходном растворе может присутствовать множество других примесей, таких как Cr, Al, As, Sb, Sn, W или Cu. Эти элементы можно гидролизовать, и осаждают вместе с Fe. В операции гидролиза используют, например, гидроксид натрия, гидроксид лития, аммиак, гидроксид калия или гидроксид кальция. Во всех этих случаях дополнительные элементы, такие как K, Ca, Na, Li или NH_4 , вводят в раствор реагентами нейтрализации, что является явным недостатком при стремлении к операциям высокой чистоты.

В WO 2019/090389 представлен подход, позволяющий избежать попадания дополнительных загрязнителей с нейтрализующими соединениями. В рамках технологической схемы преобразования исходного материала, представляющего собой

металлический порошок Ni, в раствор сульфата никеля, описан гидролиз для удаления примесей, включая Fe, путем нейтрализации. Гидроксид никеля используют в качестве нейтрализующего реагента вместо более традиционных щелочных оснований. Упоминается, что, в частности, следует избегать использования гидроксида натрия или калия в качестве оснований, поскольку эти основания обычно приводят к загрязнению щелочью. Гидроксид Ni получают отдельной операцией путем осаждения Ni из части рафинированного раствора с использованием гидроксида натрия. Таким образом, натрий не попадает в основной поток операции, но расход гидроксида натрия сохраняется. Несмотря на использование в основном потоке Ni-содержащего металлического сырья дополнительная установка получения гидроксида Ni делает этот процесс по существу двухэтапным.

Другой подход к отделению Ni и/или Co от примесей, которые сосуществуют в исходном материале, заключается в селективном выщелачивании упомянутого исходного материала. Выбранные примеси растворяются в меньшей степени или эти выбранные примеси преимущественно отбрасываются в твердый остаток. Это, например, описано в WO 2019/064996, где аккумуляторные сплавы подвергают операции выщелачивания в присутствии сульфурлирующего вещества, при этом преимущественно растворяются Ni, Co и Fe, оставляя большую часть Cu в остатке, который затем отделяют от других элементов путем твердой/жидкой фильтрации.

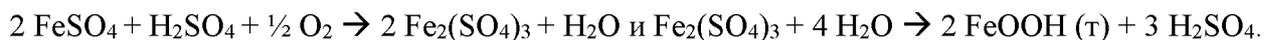
В WO 2019/102765 представлен другой подход, основанный на электровыщелачивании сплавов, полученных в результате плавки аккумуляторных батарей ("аккумуляторных сплавов"), для селективного растворения Ni, Co и Fe из этих сплавов при электроосаждении Cu на катоде. Таким образом, медь отделяется во время выщелачивания аккумуляторного сплава, что позволяет избежать попадания большей части меди из исходного материала в выщелачивающий раствор.

В цитируемых выше документах освещены различные способы выщелачивания сплавов. Общим для всех является то, что содержащееся в этих сплавах железо полностью растворяется вместе с другими металлами. Следовательно, отделение основной части Fe от других растворенных металлов в исходном материале требует отдельной последующей обработки выщелачивающего раствора.

В традиционных схемах обработки порошка сплава Fe сначала растворяется в процессе выщелачивания, а затем удаляется из раствора при последующем удалении Fe. Например, при выщелачивании порошка сплава с использованием H₂SO₄, Fe сначала растворяется в виде FeSO₄ в ходе выщелачивания по реакции:



Далее оно окисляется и осаждается, например, в виде FeOOH при удалении Fe согласно:



Кислоту, выделяющуюся при осаждении Fe, обычно нейтрализуют, например, с использованием Ca(OH)₂ или NaOH, и преобразуют в соли CaSO₄ или Na₂SO₄:



В такой традиционной схеме Fe при выщелачивании сначала расходует стехиометрическое количество кислоты. При последующей операции удаления Fe эту кислоту нейтрализуют едкими соединениями, такими как карбонаты или гидроксиды Na, K, Mg, Ca, Li или аммиака. Продуктами реакции часто являются соли аммония, соли щелочных металлов или соли щелочноземельных металлов. Эти продукты реакции могут попасть в раствор продукта, привнося дополнительные примеси, такие как Na, K, Mg, Ca, Li, NH₄. Как альтернатива, эти продукты реакции могут оказаться в остатке Fe, внося дополнительные примеси и увеличивая массу этого остатка, который часто считают отходом.

Настоящее изобретение раскрывает способ растворения Ni и/или Co и Cu из металлического аккумуляторного сплава, при этом предотвращая полное растворение Fe, содержащегося в таком сплаве. Вместо этого часть этого Fe отбрасывают в твердый остаток, и отделяют путем разделения твердой и жидкой фаз.

Ключевым моментом указанного процесса является использование порошка сплава, содержащего медь и один или несколько из Ni и Co, обладающих восстановительными свойствами, в сочетании с использованием окислителя, и все это за одну операцию. Cu и Fe разделены. Таким образом, предложенный способ преимущественно сочетает в себе материалы и условия реакции, которые обычно не используются или не используются в комбинации. Введение дополнительных примесей в процесс ограничивается или даже полностью исключается.

В первом варианте осуществления настоящего изобретения описан способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1% (мас.) Cu, включающий этапы:

- контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, выбранным между минимальным, пригодным для растворения 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и максимальным, пригодным для растворения 100% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe, получая тем самым выщелачивающий раствор, содержащий основную часть Cu и одного или нескольких из Ni и Co, и остаток, содержащий основную часть Fe; и

- отделение выщелачивающего раствора от остатка.

Под "порошком сплава" подразумевают металлический сплав, т.е. смесь металлов нулевой валентности в форме порошка. Порошок сплава предпочтительно должен содержать в общей сложности Cu, Co, Ni, Mn и Fe более чем 90% (мас.), и более предпочтительно 95% или даже 98%. На практике сплавы могут содержать в качестве примесей другие элементы, в частности кислород, поступившие в процессе производства или впоследствии при контакте с окружающей средой. Это особенно актуально, когда мелкодисперсный порошок производят и/или обрабатывают без инертной атмосферы, что может привести к значительному окислению реакционноспособного порошка. Порошок сплава предпочтительно содержит по меньшей мере 25% (мас.) от общего количества Co и Ni. Порошок сплава предпочтительно содержит по меньшей мере 1% (мас.) Fe, поскольку предварительное разделение во время выщелачивания ниже этого предела не имеет промышленного смысла. Этот порошок сплава может представлять собой смесь частиц различного индивидуального состава. В данном случае, говоря о составах, мы имеем в виду средний состав по всем частицам.

Количество кислотного раствора называется "стехиометрическим", поскольку его можно определить на основе стехиометрии участвующих реакций растворения. Это предполагает, что состав сплава известен хотя бы приблизительно, что обычно имеет место в промышленной практике.

Настоящий процесс можно оптимизировать путем выбора порошка сплава, содержащего элементы Ni и/или Co, которые растворяются, по меньшей мере частично, и тем самым повышают ценность раствора.

В отличие от традиционных схем, в настоящем процессе не используются нейтрализующие реагенты. Следовательно, введение нейтрализующих реагентов не приводит к разбавлению раствора продукта. Кроме того, можно избежать затрат, связанных с использованием каустических соединений, которые обычно используются в качестве нейтрализующих реагентов.

В отличие от традиционных схем, в настоящем процессе не используют едкие соединения, такие как гидроксиды Na, K, Mg, Ca, Li или аммиак. Следовательно, в раствор не вносят дополнительные примеси. Это устраняет необходимость последующих операций по отделению таких примесей, как Na, K, Mg, Ca, Li, NH₄, от ценных элементов, таких как Co и/или Ni.

В отличие от традиционных схем, Fe не расходует кислоту в процессе выщелачивания. Таким образом, оптимизированный процесс обеспечивает максимально эффективное использование кислоты в процессе выщелачивания, и кислоты,

образующейся в процессе. Такая кислота используется для растворения дополнительных количеств Cu , Ni и/или Co , присутствующих в порошке сплава.

В отличие от традиционных схем, в данном процессе Fe не растворяется сначала во время выщелачивания, а затем удаляется на отдельной установке. Вместо этого большая часть Fe не растворяется во время выщелачивания. Авторы изобретения обнаружили, что это позволяет повысить концентрацию других металлов в выщелачивающем растворе. Во избежание нежелательного выпадения осадка и накипи твердых веществ при работе с выщелачивающими растворами, общая концентрация элементов в растворе после выщелачивания не должна превышать их максимальную общую растворимость. Поскольку большая часть Fe не растворяется, концентрации Fe в растворе после выщелачивания в настоящем процессе ниже по сравнению с традиционной схемой, в которой большая часть или весь Fe растворяется. Следовательно, можно достичь более высоких концентраций других элементов, не превышая максимальную общую растворимость всех элементов в растворе. Этого можно достичь за счет увеличения количества порошка сплава на объем в операции выщелачивания. Поскольку можно перерабатывать больше сплава на объем, это позволяет уменьшить размер реактора для заданной производительности порошка сплава. Это также уменьшает объемный поток раствора продукта, что позволяет уменьшить занимаемую площадь или увеличить производительность последующих операций установки.

Присутствие по меньшей мере минимального количества Cu является существенным. Уже было обнаружено, что концентрация меди в сплаве по меньшей мере на уровне 1% является пригодным минимумом для достижения коммерчески жизнеспособного процесса. Действительно, предполагается, что Cu оказывает каталитическое действие в текущем процессе.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава также содержит Mn .

Под "основной частью" элемента понимают 50% или более по массе количества этого элемента, входящего в процесс.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, согласно первому варианту осуществления, стехиометрическое количество кислотного раствора на стадии контактирования определяли для растворения всех металлических элементов, кроме Fe .

Однако эта количество является скорее теоретическим. На практике, желаемые элементы не растворяются количественно, и Fe неизбежно растворяется в ограниченном объеме. Количество кислоты, определенное как нижний предел, позволяет минимизировать растворение Fe , обеспечивая при этом растворение большей части Ni ,

Co, Mn и Cu. Количество, определенное как верхний предел, позволяет оптимизировать выход растворения Ni, Co, Mn и Cu, сохраняя при этом основную часть Fe в остатке.

Несмотря на то, что растворение по меньшей мере 50% всех металлических элементов, за исключением Fe, является приемлемым, предпочтительнее растворять гораздо более высокие количества ценных металлов, такие как по меньшей мере 90%, 95% или даже 98% из них.

С другой стороны, настоящий способ ограничивает количество кислоты, позволяющее растворять не более чем 50% Fe предпочтительно не более чем 25% Fe, и более предпочтительно не более чем 10% Fe.

Таким образом, настоящий процесс позволяет отделить основную часть Fe от других ценных металлов без необходимости его предварительного полного растворения. Это преимущественно снижает количество кислоты, необходимое в процессе, и в то же время позволяет избежать последующих операций по обработке Fe в растворе. Приведенные ниже примеры иллюстрируют превосходные результаты выщелачивания, особенно Co и Ni, а также Cu, при минимизации количества Fe в растворе.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава получают в результате переработки литий-ионных аккумуляторных батарей или их отходов с использованием процесса пирометаллургической плавки.

Считается, что аккумуляторные сплавы, особенно если они получены из пирометаллургически обработанных литий-ионных батарей или их отходов, содержат Cu и один или несколько из Ni и Co. Таким образом, всегда присутствует требуемая минимальная концентрация Cu, в то время как особенно значение Ni и/или Co делает этот процесс интересным с промышленной точки зрения.

Литий-ионные аккумуляторные батареи или их отходы включают новые или отработанные литий-ионные аккумуляторные батареи, аккумуляторные батареи с окончанным сроком службы, производственный или аккумуляторный лом, компоненты батарей, такие как электродная фольга, электролиты, сепараторы, материал корпуса и электродные материалы либо предварительные переработанные аккумуляторные материалы, что приводит к образованию очень сложной совокупности отходов всех видов. Ключевыми металлами в таких отходах всех видов обычно являются медь, никель и/или кобальт, которые при пирометаллургической обработке превращаются в сплав.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава получают измельчением или распылением.

По сравнению с традиционными схемами, целью которых является полное растворение сплава, количество добавляемой кислоты в настоящем процессе более

ограничено. В результате средняя кислотность в процессе выщелачивания снижается. Следовательно, условия процесса являются мягкими. Тем не менее, авторы изобретения неожиданно обнаружили, что порошки сплава, содержащие Cu и один или несколько из Ni и Co, достаточно реакционноспособны, чтобы растворяться в этих мягких условиях, с высокими показателями растворения Cu, Ni и/или Co. Такие порошки могут быть получены путем измельчения или распыления, в частности, путем измельчения или распыления, например, распыления струей воды. В этом отличие от крупных частиц, таких как гранулы или другие крупные куски сплава, которые невозможно эффективно использовать в текущем процессе из-за их более низкой реакционной способности, что объясняется более низкой удельной поверхностью.

Использование порошков сплавов также позволяет проводить обработку в обычных реакторах с перемешиванием. Такие реакторы обеспечивают хорошую кинетику процесса за счет полного или частичного суспендирования порошка для облегчения переноса массы и энергии. Кроме того, эти реакторы облегчают хорошее диспергирование окислителей как при использовании газообразных реагентов, таких как кислород, так и при использовании жидких реагентов, таких как перекись водорода.

Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения порошок сплава имеет гранулометрический состав, имеющий D90 ниже 800 мкм и/или D50 ниже 300 мкм.

D50 и D90 имеют отношение к распределению по количеству. Гранулометрический состав порошка сплава определяли методом лазерной дифракции. Лазерную дифракцию можно проводить в соответствии с ISO 13320:2020. Частицы с D90 выше 800 мкм и/или D50 выше 300 мкм требуют большей мощности перемешивания для суспендирования в реакторе с перемешиванием. Это увеличивает энергозатраты и износ установки, делая такие более крупнозернистые порошки менее предпочтительными в процессе.

Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения кислота в кислотном растворе представляет собой или H_2SO_4 , или HCl.

Несмотря на то, что теоретически это возможно и с другими кислотами, предпочтительным является использование или H_2SO_4 , или HCl. Многие гидрометаллургические технологические схемы основаны на любой из двух, что позволяет легко интегрировать настоящий процесс в существующие операции.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- смешивание порошка сплава с первым количеством кислотного раствора, соответствующим 50-95% выбранного стехиометрического количества, тем самым

получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии; и
- подкисление суспензии вторым количеством кислотного раствора, при этом сумма упомянутого первого и второго количества соответствует 100% определенного стехиометрического количества.

Первое количество кислоты можно добавить довольно быстро, экономя время, поскольку точное определение обеспечивает добавление относительно большой, но все же нестехиометрической, части определенного общего количества кислоты. Второе количество кислоты, обычно меньшее, чем первое количество, затем добавляется медленнее, чтобы обеспечить лучший контроль процесса. Таким образом, этот вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой эффективный многоэтапный процесс.

Между добавлением первого количества кислотного раствора и второго количества кислотного раствора поддерживаются окислительные условия. На этом промежуточном этапе металлы в суспензии будут продолжать окисляться, и суспензия будет стремиться к термодинамическому равновесию. Следовательно, на втором этапе добавления необходимо окислить меньше металлов. Кинетика растворения металла на втором этапе добавления в меньшей степени ограничена реакцией окисления, которая обычно является реакцией с самой низкой скоростью реакции. Промежуточное уравнивание обеспечивает более быструю реакцию системы во время второго добавления, обеспечивая более точный контроль процесса при добавлении кислоты.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения описан способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1% (мас.) Cu, включающий этапы:

- контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, пригодного для растворения не менее 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и для растворения не более 100% всех металлических элементов, кроме 50% Fe, с получением таким образом выщелачивающего раствора, содержащего основную часть Cu и один или несколько из Ni и Co, а также остатка, содержащего основную часть Fe, где кислотой в кислотном растворе является H_2SO_4 , и где этап контактирования осуществляется постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора, обеспечивающего растворение 100% всех металлических элементов, кроме Fe;
- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-100% определенного стехиометрического количества, с получением тем самым

суспензии, содержащей жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl; ½

- при условии, что концентрация Fe в жидкой фазе ниже 0,5 г/л, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения концентрации Fe от 0,5 г/л до 3 г/л; и

- при условии, что pH жидкой фазы выше 3, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 1,5 до 3; и

- отделение выщелачивающего раствора от остатка.

Под "определением стехиометрического количества" кислотного раствора подразумевается физическое или мысленное действие по оценке количества кислоты, необходимого для растворения:

- по меньшей мере 50% всех металлических элементов в сплаве, кроме Fe; и

- не более 100% всех металлических элементов в сплаве, за исключением 50% Fe.

Или, другими словами, максимум 100% всех нежелезных металлов в сплаве плюс половина железа.

Физическое действие может включать в себя химический анализ образца сплава. Мысленное действие может представлять собой оценку, основанную на опыте работы с аналогичным сплавом, расчет или любую другую оценку приблизительной требуемой стехиометрии. Расчет или оценка могут быть основаны на предположении, что металлические элементы в сплаве растворяются в виде двухвалентных катионов. Следующие реакции демонстрируют стехиометрию при использовании серной или соляной кислоты:

$M + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MSO_4 + H_2O$, или $M + 2 HCl + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MCl_2 + H_2O$, где M представляет собой Ni, Co, Mn, Cu и Fe.

Этот вариант осуществления настоящего изобретения является предпочтительным, поскольку второе количество кислоты можно более точно дозировать путем контроля pH и/или растворенного Fe. Это особенно полезно, когда состав исходного материала точно неизвестен.

В настоящем процессе добавление первого количества кислоты осуществляется при температуре более 50°C. Более высокая температура, такая как 60°C или 70°C, благоприятна для кинетики реакции, ускоряя процесс. В зависимости от характеристик реактора, температура может повышаться во время выщелачивания вследствие выделения тепла в результате реакций растворения, которые являются экзотермическими.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения добавление второго количества кислоты в соответствии с любыми условиями, указанными выше, осуществляют при температуре более чем 75°C. Также на этом этапе более высокая температура благотворно влияет на кинетику реакции, ускоряя процесс.

Первое условие преимущественно учитывает ситуацию, в которой концентрация Fe в растворе очень низка. Изобретатели обнаружили, что при концентрации Fe ниже 0,5 г/л растворяется недостаточное количество порошка сплава, что приводит к снижению выхода растворения ценных элементов, таких как Ni и Co. Подкисление растворяет некоторое количество Fe, но больше всего усиливает выщелачивающий выход Cu, Co и/или Ni. Верхний предел в 3 г/л Fe помогает избежать слишком сильного подкисления.

Второе условие преимущественно касается ситуации, в которой pH раствора слишком высок. При pH выше 3 в остатке наблюдается увеличение количества Cu, Co и/или Ni, что приводит к неприемлемым потерям этих ценных металлов. Более низкий предел pH 1,5 помогает избежать слишком сильного подкисления, которое может привести к растворению слишком большого количества или всего Fe.

Постадийное добавление в соответствии с любым из приведенных выше условий позволяет обеспечить более быстрое и точное управление процессом. Добавление всей кислоты за один этап сопряжено с риском дозировки слишком большого количества кислоты и растворения слишком большого количества железа.

Уравновешивание начинается со смешивания первого количества кислотного раствора с порошком сплава, и продолжается при каждом последующем добавлении. Последовательное добавление кислотного раствора минимизирует риск дозирования слишком большого количества кислоты, но требует больше времени. Настоящий процесс также предназначен для нахождения баланса между быстрым добавлением первого количества кислотного раствора (предпочтительно близкого к стехиометрическому в отношении всех металлических элементов, кроме Fe), экономией времени и избеганием дозирования слишком большого количества кислоты, что приводит к растворению слишком большого количества Fe.

Выражение "кислотой в кислотном растворе является H₂SO₄" означает, что основная часть кислоты в использованном кислотном растворе представляет собой H₂SO₄. Поэтому это не исключает операций, при которых в растворе также присутствует небольшая часть другой кислоты, такой как HCl или HNO₃. В таких случаях при определении стехиометрического количества также необходимо учитывать любую другую кислоту, присутствующую в растворе.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения кислотой в кислотном

растворе является HCl, и стадию контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора согласно первому примеру осуществления;
- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-100% определенного стехиометрического количества, с получением тем самым суспензии, содержащей жидкую фазу и твердую фазу;
- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl; и
- при условии, что рН жидкой фазы выше 2, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения рН от 0,5 до 2.

Несмотря на то, что H₂SO₄, вероятно, чаще используется в промышленности, HCl имеет те же преимущества, и поэтому является столь же предпочтительным выбором. Авторы изобретения заметили, что селективность растворения металлов обычно даже несколько выше при использовании HCl. Также было замечено, что в условиях настоящего процесса концентрация Fe в выщелачивающем растворе очень низка, что делает условие о концентрации Fe практически бесполезным. Поэтому для этого варианта осуществления настоящего изобретения применяется только условие рН.

Диапазон рН при использовании HCl ниже (т.е. более кислый), чем у H₂SO₄.

Выражение "кислотой в кислотном растворе является HCl" означает, что основная часть кислоты в использованном кислотном растворе представляет собой HCl. Поэтому это не исключает операций, при которых в растворе также присутствует небольшая часть другой кислоты, например, H₂SO₄ или HNO₃. В таких случаях при определении стехиометрического количества также необходимо учитывать любую другую кислоту, присутствующую в растворе.

Выбор использования HCl или H₂SO₄ приводит к двум независимым вариантам осуществления настоящего изобретения.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения условия окисления на этапе контактирования достигаются путем добавления H₂O₂ и/или O₂-содержащего газа. Использование воздуха возможно, но приведет к более низкой кинетике процесса по сравнению с использованием газообразного O₂.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения процесс осуществляют при атмосферном давлении. Выщелачивание под повышенным давлением не требуется, что позволяет избежать использования более дорогих автоклавов.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения кислотный раствор на этапе контактирования получали путем кислотного выщелачивания твердого исходного материала, содержащего Ni и/или Co. Эти элементы попадают в выщелачивающий раствор вместе с металлами, введенными через растворенный порошок сплава. Несмотря на то, что в этом кислотном растворе также может присутствовать Fe, концентрация Fe предпочтительно составляет менее чем 3 г/л, предпочтительно менее чем 2 г/л, более предпочтительно менее чем 1 г/л. Если в исходном растворе присутствует меньшее количество Fe, можно допустить растворение большего количества Fe из порошка сплава. Обеспечение большего растворения Fe из порошка сплава может быть полезным для достижения максимальных уровней выхода растворения Ni, Co и/или Cu.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава и твердый исходный материал имеют одинаковый состав. Это предпочтительное условие помогает избежать введения дополнительных примесей, в то же время способствуя общему выходу чистых ценных металлов, таких как Ni и/или Co. Это охватывает схемы обработки, в которых твердым исходным материалом является тот же порошок сплава. В такой схеме кислотный исходный раствор может быть получен из рециркулирующего потока после операции выщелачивания. Факультативно Fe можно удалить из этого рециркулирующего потока перед его использованием в качестве кислотного исходного раствора в операции выщелачивания, чтобы ограничить концентрацию Fe в исходном растворе.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения этапы смешивания, окисления и подкисления выполняются последовательно как непрерывные процессы.

По сравнению с периодическими процессами такие непрерывные процессы позволяют повысить интенсивность процесса в промышленных условиях.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения выщелачивающий раствор, полученный на этапе отделения выщелачивающего раствора от остатка, дополнительно обрабатывают на этапе электровыделения для отделения Cu от других металлов, содержащихся в упомянутом растворе, в частности от Ni и/или Co.

Электровыделение может, например, быть осуществлено непосредственно в выщелачивающем растворе ("прямое EW") или сочетаться с экстракцией растворителем ("SX-EW").

В другом варианте осуществления настоящего изобретения остаток, полученный на этапе отделения выщелачивающего раствора от остатка, используют в качестве исходного материала для производства стали.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1

Этот пример иллюстрирует вариант осуществления настоящего изобретения с использованием двухэтапного добавления серной кислоты. Второе добавление инициируется критерием, связанным с рН.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 96 мкм, а D90 – 298 мкм.

Элементный состав по массе: 59% Co, 9,5% Ni, 0,3% Mn, 25% Cu и 5,1% Fe.

252 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 1,4 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 65°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 75 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 3,93 моль H₂SO₄. Это можно непосредственно вывести из Таблицы 1а. Это соответствует 772 мл водного кислотного раствора, содержащего 500 г/л H₂SO₄.

Таблица 1а: Определение стехиометрического количества серной кислоты

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	149	2,52	2,52
Ni	24	0,41	0,41
Mn	1	0,01	0,01
Cu	63	0,99	0,99
Fe	13	0,23	0,23

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 69% определенного выше количества. Это соответствует 530 мл водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 3 ч при барботировании.

Затем температуру повышали до 82°C, продолжая барботирование. Окислительно-восстановительный потенциал возрастал до 326 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а рН до 4,03. Отбирали пробу жидкости, и измеряли концентрацию Fe, равную 0,6 г/л.

Этот уровень Fe не ниже порога 0,5 г/л: таким образом, дальнейшее подкисление не инициируется критерием, связанным с Fe.

Уровень рН выше порога 3: это вызывает необходимость дальнейшего подкисления по критерию, связанному с рН. Целевой уровень рН составлял от 1,5 до 3.

Поэтому к суспензии медленно добавляли дополнительное количество водного кислотного раствора в течение 3 ч при температуре 80°C, барботируя O₂ через суспензию

со скоростью 75 л/ч. Предполагается, что данный этап процесса завершается, когда pH стабилизируется на уровне 2,7. Затем добавляли еще 250 мл кислотного раствора.

Всего было использовано 780 мл раствора H_2SO_4 концентрацией 500 г/л. Это количество кислотного раствора пригодно для растворения не менее 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 98% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получают 2,0 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 67,2 г при влажности 62%. Оба состава показаны в Таблице 1b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 1b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	75	0,4	>99
Ni	12	0,1	>99
Mn	0,3	0,4	86
Cu	30	4,6	98
Fe	1,8	36	28

Этот пример показывает, как почти все количество Co, Ni, Mn и Cu может быть растворено с высокими выходами, тогда как 72% Fe попадает в остаток. В остатке присутствуют лишь следы наиболее ценных металлов Co и Ni.

Пример 2

Этот пример иллюстрирует вариант осуществления настоящего изобретения с использованием однократного добавления серной кислоты. Ни критерий, связанный с Fe, ни критерий, связанный с pH, не вызывают дальнейшего подкисления.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 102 мкм, а D90 – 274 мкм.

Элементный состав по массе: 32% Co, 12% Ni, 2,3% Mn, 26% Cu и 26% Fe.

5543 г этого порошка сплава добавляли в 60 л реактор вместе с 38 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 60°C. O_2 барботировали через суспензию со скоростью 400 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 66,45 моль H_2SO_4 . Это можно вывести из Таблицы 2a. Это соответствует 4,90 л водного кислотного раствора, содержащего 1330 г/л

H₂SO₄.

Таблица 2а: Определение стехиометрического количества серной кислоты для Примера 2

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	1774	30,1	30,1
Ni	665	11,3	11,3
Mn	127	2,32	2,32
Cu	1441	22,68	22,68
Fe	1441	25,8	25,8

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 99% определенного выше количества. Это соответствует 4,85 л водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 4,5 ч при барботировании.

После добавления водного кислотного раствора измеренный окислительно-восстановительный потенциал составлял 216 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а измеренный рН составлял 1,6.

Затем температуру повышали до 80°C, продолжая барботирование. Окислительно-восстановительный потенциал возрастал до 340 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а рН до 2,9. Отбирали пробу жидкости, и измеряли концентрацию Fe, равную 1,9 г/л.

Уровень рН не выше порога 3,0, а уровень Fe не ниже порога 0,5 г/л. Это значит, что дальнейшее подкисление не инициируется ни критерием, связанным с Fe, ни критерием, связанным с рН. Следовательно, дополнительное количество кислотного раствора не добавляли. Это означает, что всего расходуется 4,85 л раствора H₂SO₄ с концентрацией 1330 г/л. Это соответствует стехиометрическому количеству, способному растворить 83% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 35 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 9387 г при влажности 69%. Оба состава показаны в Таблице 2b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 2b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 2

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	50	0,3	>99
Ni	19	0,1	>99
Mn	3,2	0,4	91
Cu	38	3,2	94
Fe	1,9	48	4,5

Этот пример показывает, как может быть растворено почти все количество Co, Ni, Mn и Cu, тогда как 95% Fe попадает в остаток. По сравнению с примером 1 не требуется второго добавления кислоты, поскольку не срабатывают ни заявленные условия по Fe в растворе, ни условия по pH.

Пример 3

Этот пример иллюстрирует вариант осуществления настоящего изобретения с использованием двухэтапного добавления серной кислоты. Второе добавление инициируется критерием, связанным с Fe.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазера: средний диаметр частиц D50 составлял 143 мкм, а D90 – 296 мкм.

Элементный состав по массе: 19% Co, 44% Ni, 7,8% Mn, 22% Cu и 5,8% Fe.

4638 г этого порошка сплава добавляли в 60 л реактор вместе с 42 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 60°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 350 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 72,37 моль H₂SO₄. Это можно непосредственно вывести из Таблицы 3a. Это соответствует 5,33 л водного кислотного раствора, содержащего 1330 г/л H₂SO₄.

Таблица 3a: Определение стехиометрического количества серной кислоты для Примера 3

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	881	15,0	15,0
Ni	2041	34,8	34,8
Mn	362	6,6	6,6
Cu	1020	16,1	16,1
Fe	269	4,8	4,8

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 90% определенного выше количества. Это соответствует 4800 мл водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 5,5 ч при барботировании.

После добавления водного кислотного раствора измеренный окислительно-

восстановительный потенциал составлял 370 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а измеренный рН составлял 0,5. Отбирали пробу жидкости, и концентрация Fe, измеренная в жидкости в этой точке, составляла 5,5 г/л.

Затем температуру повышали до 80°C, продолжая барботирование. Отбирали пробы жидкости, и контролировали концентрацию Fe каждый час. Через 10 ч измеренная концентрация Fe составила 0,42 г/л.

Этот уровень Fe ниже порога 0,5 г/л: это вызывает необходимость дальнейшего подкисления по критерию, связанному с Fe. Целевая концентрация Fe составляла 2,5 г/л.

В связи с этим к суспензии медленно добавляли дополнительное количество водного кислотного раствора в течение 4 ч при температуре 80°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 350 л/ч. Предполагается, что данный этап процесса завершается при достижении целевой концентрации Fe 2,5 г/л. Затем добавляли еще 570 мл кислотного раствора. На этом этапе измеренное значение рН составляло 2,0.

Всего было использовано 5370 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 1330 г/л. Это соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 101% всех металлических элементов, кроме Fe. Это также соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 97% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 42 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 3408 г при влажности 86%. Оба состава показаны в Таблице 3b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 3b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 3

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	20	0,7	>99
Ni	47	0,9	>99
Mn	8,4	0,4	>99
Cu	23	2,3	99
Fe	2,5	35	39

Этот пример показывает, как может быть с высоким выходом растворено почти все количество Co, Ni, Mn и Cu, в то время как 61% Fe попадает в остаток. В остатке присутствуют лишь следы наиболее ценных металлов Co и Ni.

Пример 4

Этот пример иллюстрирует другой подход к добавлению кислотного раствора.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его

превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 143 мкм, а D90 – 458 мкм.

Элементный состав по массе: 38% Co, 9% Ni, 2,2% Mn, 22% Cu и 27% Fe.

250 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 1,7 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 75°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 75 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, заранее не определяли. Вместо этого для контроля добавления кислоты использовали измерение pH в жидкости с использованием простой петли обратной связи, которая поддерживала pH ниже 2,0. Следовательно, когда pH падает ниже заданного значения pH 2,0, добавление кислоты прерывали. Добавление кислоты возобновляли только тогда, когда pH снова поднималось выше заданного значения pH 2,0. Такое повышение pH объясняется расходом свободной кислоты при растворении порошка сплава.

Используя этот подход, к суспензии медленно добавляли разбавленный раствор серной кислоты (500 г/л H₂SO₄) в течение 6 ч при температуре 75°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 75 л/ч. Предполагается, что этот этап процесса завершается, когда pH стабилизируется на уровне 2,0 без добавления дополнительного количества кислоты.

На этом этапе было добавлено 688 мл раствора H₂SO₄ концентрацией 500 г/л. Окислительно-восстановительный потенциал суспензии составлял 396 мВ по сравнению с Ag/AgCl. Отбирали пробу жидкости, и определяли концентрацию Fe, равную 18 г/л.

Затем температуру повышали до 85°C, продолжая барботирование. Уровень pH снижался, несмотря на то, что кислоту больше не добавляли. Через 5 ч pH жидкости составлял 1,4.

На этом этапе твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 2,2 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 167 г при влажности 49%. Оба состава показаны в Таблице 4b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 4а: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 4

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	42	0,2	> 99
Ni	10	0,4	99
Mn	2,4	0,3	95
Cu	24	0,7	99
Fe	11	51	36

В этом примере использование регулятора pH для добавления кислоты привело к добавлению 688 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 500 г/л. Это соответствует 3,51 моль кислоты. Это количество кислотного раствора, подходящее для растворения не менее 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 98% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe. Это можно непосредственно вывести из таблицы 4б.

Таблица 4б: Определение стехиометрического количества серной кислоты

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	95	1,6	1,6
Ni	23	0,4	0,4
Mn	6	0,1	0,1
Cu	55	0,9	0,9
Fe	68	1,2	1,2

Этот пример показывает, что подачу кислоты с контролируемым pH можно использовать для добавления количества кислоты, которое является стехиометрическим для растворения по меньшей мере 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и не более 100% упомянутых металлических элементов плюс 50% Fe. В результате почти все количество Co, Ni, Mn и Cu растворяется, а 64% Fe переходит в остаток. В остатке содержатся лишь небольшие количества наиболее ценных металлов Co и Ni.

По сравнению с примером 1, примером 2 и примером 3 результат этого примера менее благоприятный по двум причинам. Во-первых, pH раствора продукта равен 1,4, что ниже предпочтительного диапазона от 1,5 до 3. Тот факт, что этот pH далее снижается после окончания добавления кислоты, можно объяснить тем фактом, что кислота высвобождается в раствор во время гидролиза железа, например, по реакции, приведенной ниже.



Во-вторых, измеренная концентрация Fe в растворе составляла 11 г/л, что намного превышает предпочтительный диапазон 0,5-3 г/л.

Авторы изобретения связывают этот менее благоприятный результат с тем фактом, что вместо определения стехиометрического количества кислотного раствора,

необходимого для растворения 100% всех металлических элементов, кроме Fe, в первую очередь, и ограничения кислоты максимальными 100% этого количества на первом этапе добавления кислоты, использование регулятора на основе pH для добавления кислоты привело к добавлению большего количества кислоты. В результате система перешла в менее предпочтительное состояние. Это состояние уже нельзя исправить добавлением дополнительного количества кислоты.

Сравнительный пример 5

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 162 мкм, а D90 – 361 мкм.

Элементный состав по массе: 32% Co, 13% Ni, 2.4% Mn, 27% Cu и 27% Fe.

220 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 2 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 63°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 80 л/ч.

К суспензии медленно добавляли 830 мл раствора H₂SO₄ концентрацией 500 г/л в течение 6 ч при барботировании. Измеренный окислительно-восстановительный потенциал составил 447 мВ по сравнению с Ag/AgCl, и измеренный pH составил 1,0.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получили 1,9 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 35,7 г при влажности 67%. Оба состава представлены в таблице 5 вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 5: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для Примера 5

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	37	0,72	> 99
Ni	15	2,1	> 99
Mn	2,7	2,2	95
Cu	31	1,1	> 99
Fe	31	9,7	98

Этот пример показывает, что дозирование слишком большого количества кислоты приводит к почти полному растворению всех металлов, включая Fe, которые, таким образом, попадают в выщелачивающий раствор.

Пример 6

Этот пример иллюстрирует пример осуществления с использованием соляной кислоты.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 143 мкм, а D90 – 296 мкм.

Элементный состав по массе: 19% Co, 44% Ni, 7,8% Mn, 22% Cu и 5,8% Fe.

390 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 0,85 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 60°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 75 л/ч.

Стехиометрическое количество соляной кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 12,2 моль HCl. Это можно непосредственно вывести из Таблицы ба. Это соответствует 1010 мл водного кислотного раствора, содержащего 440 г/л HCl.

Таблица ба: Определение стехиометрического количества соляной кислоты для Примера б

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество HCl (моль)
Co	74	1,26	2,52
Ni	172	2,92	5,85
Mn	30	0,55	1,11
Cu	86	1,35	2,70
Fe	23	0,41	0,81

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 80% определенного выше количества. Это соответствует 810 мл водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 3 ч при барботировании.

Измеренный окислительно-восстановительный потенциал составлял 315 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а измеренный pH составлял 2,1.

Затем температуру повышали до 80°C, продолжая барботирование. Через 4 ч измеренный окислительно-восстановительный потенциал составил 559 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а pH поднялся до 2,3. Отбирали пробу жидкости, и измеренная концентрация Fe составляла 0,01 г/л.

Этот уровень pH выше порога 2: это вызывает необходимость дальнейшего подкисления по критерию, связанному с pH, при использовании соляной кислоты. Целевая концентрация pH составляла 0,5-2.

В связи с этим к суспензии медленно добавляли дополнительное количество водного кислотного раствора в течение 4 ч при температуре 80°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 75 л/ч. Предполагается, что данный этап процесса завершается при стабилизации pH на уровне 1,7. Затем добавляли еще 140 мл кислотного раствора.

Всего было использовано 1010 мл раствора HCl с концентрацией 440 г/л. Это

соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 100% всех металлических элементов, кроме Fe. Это также соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 97% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 1,6 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 105 г при влажности 49%. Оба состава показаны в таблице 6b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 6b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 6

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	46	0,6	>99
Ni	105	1,7	>99
Mn	18	0,6	99
Cu	5,2	2	99
Fe	0,04	42	0,3

Этот пример показывает, как может быть с высоким выходом с использованием соляной кислоты растворено почти все количество Co, Ni, Mn и Cu, тогда как более 99% Fe попадает в остаток. В остатке присутствуют лишь следы наиболее ценных металлов Co и Ni.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Настоящее изобретение имеет отношение к гидрометаллургии и описывает процесс селективного растворения металлов, таких как медь, никель или кобальт, из сплавов, полученных в результате переработки аккумуляторных батарей в кислых и окислительных условиях, с удалением железа.

На протяжении всего жизненного цикла литий-ионной аккумуляторной батареи образуются различные отходы и вторичное сырье, которые необходимо перерабатывать из-за экологических проблем, а также из-за ценных металлов, содержащихся в этих аккумуляторных батареях.

Образование отходов начинается уже во время производства литий-ионных аккумуляторных батарей. Из-за высоких стандартов качества и неэффективности процесса различные части литий-ионных аккумуляторных батарей отбраковываются или сдаются на лом на разных этапах процесса. В процессе производства это вторичное сырье может варьироваться от некондиционных катодных порошков, электродной фольги, комбинаций анодной, сепараторной или катодной фольги, аккумуляторных элементов без электролита, аккумуляторных элементов с электролитом до заряженных аккумуляторных элементов и модулей. С точки зрения управления ликвидацией и переработкой отходов, сложность этих материалов возрастает к концу производственного процесса, поскольку в продукт добавляется все больше и больше материалов. Превращенные в лом аккумуляторные элементы содержат большую часть элементов таблицы Менделеева, например, Ni, Co, Mn, Li, Fe, Al, V, P, F, C, Ti или Mg в катоде, Li, Ti, Si, C, Al или Cu в аноде, Li, F, P или VOC (летучие органические соединения) в электролите, Al, Fe, Cu, Ni, Cr или пластмассы, содержащие Cl или Br, в корпусе и многое другое в зависимости от технологических разработок в производстве литий-ионных аккумуляторных батарей.

Помимо всех этих отходов производства литий-ионных аккумуляторных батарей, по истечении срока службы батареи также превращаются в отходы. С точки зрения сложности материала эти аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы сравнимы с аккумуляторными элементами, сдаваемыми в металлолом в конце производственного процесса. Они могут быть еще более сложными, поскольку сбор и сортировка аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы не являются на 100% избирательной по отношению к литий-ионным аккумуляторным батареям. Это означает, что переработчику литий-ионных аккумуляторных батарей также приходится справляться с незначительными фракциями всех типов других аккумуляторных батарей, таких как щелочные, Ni-Cd, NiMH или Zn аккумуляторные батареи, которые могут быть смешаны с литий-ионными аккумуляторными батареями.

WO 2020/212546 описывает схему извлечения ценных металлов из отработанных аккумуляторных батарей или их лома, которая начинается с операции пирометаллургической плавки фракций отходов. В ходе плавки образовывался металлический сплав, содержащий большую часть Ni, Co, Mn, Cu и Fe из исходного материала, с отделением этих элементов от примесей, которые отбрасывали в шлак. Фракцию металлического сплава затем отделяли от шлака, превращали в порошок и подвергали дальнейшей гидromеталлургической обработке. После растворения всего сплава в кислых условиях медь сначала удаляли путем цементации, которая представляет собой осаждение металлической меди. Затем на отдельном этапе удаляли Fe путем окисления O_2 и добавления Na_2CO_3 в качестве нейтрализующего агента, в результате чего образовывался осадок Fe.

Такой подход последовательной цементации Cu и осаждения Fe из растворов, содержащих Ni и/или Co, является обычной практикой. Действительно, большинство операций по удалению железа основаны на осаждении нерастворимых соединений Fe^{3+} при низких концентрациях свободной кислоты. Это, например, объяснено в публикации Monhemius et al., The iron elephant: A brief history of hydrometallurgists' struggles with element no. 26, CIM Journal 8(4): p. 197-206, 2017. В таких процессах обычно используется комбинация окислителей для ускорения превращения двухвалентного железа в трехвалентное, а также основных нейтрализующих реагентов свободной кислоты, способствуя осаждению соединений трехвалентного железа при низких концентрациях свободной кислоты. Обычными окислителями являются воздух, O_2 , H_2O_2 и Cl_2 . Однако можно применять и более сильные окислители, например, гипохлорит, персульфаты или перманганатные соли. В качестве нейтрализующих реагентов обычно используются гидроксиды или карбонаты, в частности, NaOH, Na_2CO_3 , $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, NH_4OH или $(NH_4)_2CO_3$.

Помимо Fe в исходном растворе может присутствовать множество других примесей, таких как Cr, Al, As, Sb, Sn, W или Cu. Эти элементы можно гидролизовать и осаждают вместе с Fe. В операции гидролиза используют, например, гидроксид натрия, гидроксид лития, аммиак, гидроксид калия или гидроксид кальция. Во всех этих случаях дополнительные элементы, такие как K, Ca, Na, Li или NH_4 , вводят в раствор реагентами нейтрализации, что является явным недостатком при стремлении к операциям высокой чистоты.

В WO 2019/090389 представлен подход, позволяющий избежать попадания дополнительных загрязнителей с нейтрализующими соединениями. В рамках технологической схемы преобразования исходного материала, представляющего собой

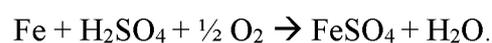
металлический порошок Ni, в раствор сульфата никеля, описан гидролиз для удаления примесей, включая Fe, путем нейтрализации. Гидроксид никеля используют в качестве нейтрализующего реагента вместо более традиционных щелочных оснований. Упомянуто, что, в частности, следует избегать использования гидроксида натрия или калия в качестве оснований, поскольку эти основания обычно приводят к загрязнению щелочью. Гидроксид Ni получают отдельной операцией путем осаждения Ni из части рафинированного раствора с использованием гидроксида натрия. Таким образом, натрий не попадает в основной поток операции, но расход гидроксида натрия сохраняется. Несмотря на использование в основном потоке Ni-содержащего металлического сырья дополнительная установка получения гидроксида Ni делает этот процесс по существу двухэтапным.

Другой подход к отделению Ni и/или Co от примесей, которые сосуществуют в исходном материале, заключается в селективном выщелачивании упомянутого исходного материала. Выбранные примеси растворяются в меньшей степени или эти выбранные примеси преимущественно отбрасываются в твердый остаток. Это, например, описано в WO 2019/064996, где аккумуляторные сплавы подвергают операции выщелачивания в присутствии сульфурлирующего вещества, при этом преимущественно растворяются Ni, Co и Fe, оставляя большую часть Cu в остатке, который затем отделяют от других элементов путем твердой/жидкой фильтрации.

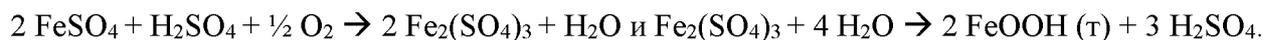
В WO 2019/102765 представлен другой подход, основанный на электровыщелачивании сплавов, полученных в результате плавки аккумуляторных батарей ("аккумуляторных сплавов"), для селективного растворения Ni, Co и Fe из этих сплавов при электроосаждении Cu на катоде. Таким образом, медь отделяется во время выщелачивания аккумуляторного сплава, что позволяет избежать попадания большей части меди из исходного материала в выщелачивающий раствор.

В цитируемых выше документах освещены различные способы выщелачивания сплавов. Общим для всех является то, что содержащееся в этих сплавах железо полностью растворяется вместе с другими металлами. Следовательно, отделение основной части Fe от других растворенных металлов в исходном материале требует отдельной последующей обработки выщелачивающего раствора.

В традиционных схемах обработки порошка сплава Fe сначала растворяется в процессе выщелачивания, а затем удаляется из раствора при последующем удалении Fe. Например, при выщелачивании порошка сплава с использованием H₂SO₄, Fe сначала растворяется в виде FeSO₄ в ходе выщелачивания по реакции:



Далее оно окисляется и осаждается, например, в виде FeOOH при удалении Fe согласно:



Кислоту, выделяющуюся при осаждении Fe, обычно нейтрализуют, например, с использованием Ca(OH)₂ или NaOH, и преобразуют в соли CaSO₄ или Na₂SO₄:



В такой традиционной схеме Fe при выщелачивании сначала расходует стехиометрическое количество кислоты. При последующей операции удаления Fe эту кислоту нейтрализуют едкими соединениями, такими как карбонаты или гидроксиды Na, K, Mg, Ca, Li или аммиака. Продуктами реакции часто являются соли аммония, соли щелочных металлов или соли щелочноземельных металлов. Эти продукты реакции могут попасть в раствор продукта, привнося дополнительные примеси, такие как Na, K, Mg, Ca, Li, NH₄. Как альтернатива, эти продукты реакции могут оказаться в остатке Fe, внося дополнительные примеси и увеличивая массу этого остатка, который часто считают отходом.

В CN105063349A описан способ извлечения Cu, Ni и Co из плавильного сплава с использованием H₂SO₄ в присутствии кислорода с использованием таких катализаторов как сульфат аммония, персульфат аммония, сульфат меди или сульфат железа, и добавлением сверхстехиометрического количества кислоты для растворения Ni, Co и Cu.

Настоящее изобретение раскрывает способ растворения Ni и/или Co и Cu из металлического аккумуляторного сплава, при этом предотвращая полное растворение Fe, содержащегося в таком сплаве. Вместо этого часть этого Fe отбрасывают в твердый остаток, и отделяют путем разделения твердой и жидкой фаз.

Ключевым моментом указанного процесса является использование порошка сплава, содержащего медь и один или несколько из Ni и Co, обладающих восстановительными свойствами, в сочетании с использованием окислителя, и все это за одну операцию. Cu и Fe разделены. Таким образом, предложенный способ преимущественно сочетает в себе материалы и условия реакции, которые обычно не используются или не используются в комбинации. Введение дополнительных примесей в процесс ограничивается или даже полностью исключается.

В первом варианте осуществления настоящего изобретения описан способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1% (мас.) Cu, включающий этапы:

- контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, выбранным между минимальным, пригодным для

растворения 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и максимальным, пригодным для растворения 100% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe, получая тем самым выщелачивающий раствор, содержащий основную часть Cu и одного или нескольких из Ni и Co, и остаток, содержащий основную часть Fe; и

- отделение выщелачивающего раствора от остатка.

Под "порошком сплава" подразумевают металлический сплав, т.е. смесь металлов нулевой валентности в форме порошка. Порошок сплава предпочтительно должен содержать в общей сложности Cu, Co, Ni, Mn и Fe более чем 90% (мас.), и более предпочтительно 95% или даже 98%. На практике сплавы могут содержать в качестве примесей другие элементы, в частности кислород, поступившие в процессе производства или впоследствии при контакте с окружающей средой. Это особенно актуально, когда мелкодисперсный порошок производят и/или обрабатывают без инертной атмосферы, что может привести к значительному окислению реакционноспособного порошка. Порошок сплава предпочтительно содержит по меньшей мере 25% (мас.) от общего количества Co и Ni. Порошок сплава предпочтительно содержит по меньшей мере 1% (мас.) Fe, поскольку предварительное разделение во время выщелачивания ниже этого предела не имеет промышленного смысла. Этот порошок сплава может представлять собой смесь частиц различного индивидуального состава. В данном случае, говоря о составах, мы имеем в виду средний состав по всем частицам.

Количество кислотного раствора называется "стехиометрическим", поскольку его можно определить на основе стехиометрии участвующих реакций растворения. Это предполагает, что состав сплава известен хотя бы приблизительно, что обычно имеет место в промышленной практике.

Настоящий процесс можно оптимизировать путем выбора порошка сплава, содержащего элементы Ni и/или Co, которые растворяются, по меньшей мере частично, и тем самым повышают ценность раствора.

В отличие от традиционных схем, в настоящем процессе не используются нейтрализующие реагенты. Следовательно, введение нейтрализующих реагентов не приводит к разбавлению раствора продукта. Кроме того, можно избежать затрат, связанных с использованием каустических соединений, которые обычно используются в качестве нейтрализующих реагентов.

В отличие от традиционных схем, в настоящем процессе не используют едкие соединения, такие как гидроксиды Na, K, Mg, Ca, Li или аммиак. Следовательно, в раствор не вносят дополнительные примеси. Это устраняет необходимость последующих операций по отделению таких примесей, как Na, K, Mg, Ca, Li, NH₄, от ценных элементов,

таких как Co и/или Ni.

В отличие от традиционных схем, Fe не расходует кислоту в процессе выщелачивания. Таким образом, оптимизированный процесс обеспечивает максимально эффективное использование кислоты в процессе выщелачивания, и кислоты, образующейся в процессе. Такая кислота используется для растворения дополнительных количеств Cu, Ni и/или Co, присутствующих в порошке сплава.

В отличие от традиционных схем, в данном процессе Fe не растворяется сначала во время выщелачивания, а затем удаляется на отдельной установке. Вместо этого большая часть Fe не растворяется во время выщелачивания. Авторы изобретения обнаружили, что это позволяет повысить концентрацию других металлов в выщелачивающем растворе. Во избежание нежелательного выпадения осадка и накипи твердых веществ при работе с выщелачивающими растворами, общая концентрация элементов в растворе после выщелачивания не должна превышать их максимальную общую растворимость. Поскольку большая часть Fe не растворяется, концентрации Fe в растворе после выщелачивания в настоящем процессе ниже по сравнению с традиционной схемой, в которой большая часть или весь Fe растворяется. Следовательно, можно достичь более высоких концентраций других элементов, не превышая максимальную общую растворимость всех элементов в растворе. Этого можно достичь за счет увеличения количества порошка сплава на объем в операции выщелачивания. Поскольку можно перерабатывать больше сплава на объем, это позволяет уменьшить размер реактора для заданной производительности порошка сплава. Это также уменьшает объемный поток раствора продукта, что позволяет уменьшить занимаемую площадь или увеличить производительность последующих операций установки.

Присутствие по меньшей мере минимального количества Cu является существенным. Уже было обнаружено, что концентрация меди в сплаве по меньшей мере на уровне 1% является пригодным минимумом для достижения коммерчески жизнеспособного процесса. Действительно, предполагается, что Cu оказывает каталитическое действие в текущем процессе.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава также содержит Mn.

Под "основной частью" элемента понимают 50% или более по массе количества этого элемента, входящего в процесс.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, согласно первому варианту осуществления, стехиометрическое количество кислотного раствора на стадии контактирования определяли для растворения всех металлических элементов, кроме Fe.

Однако эта количество является скорее теоретическим. На практике желаемые элементы не растворяются количественно, и Fe неизбежно растворяется в ограниченном объеме. Количество кислоты, определенное как нижний предел, позволяет минимизировать растворение Fe, обеспечивая при этом растворение большей части Ni, Co, Mn и Cu. Количество, определенное как верхний предел, позволяет оптимизировать выход растворения Ni, Co, Mn и Cu, сохраняя при этом основную часть Fe в остатке.

Несмотря на то, что растворение по меньшей мере 50% всех металлических элементов, за исключением Fe, является приемлемым, предпочтительнее растворять гораздо более высокие количества ценных металлов, такие как по меньшей мере 90%, 95% или даже 98% из них.

С другой стороны, настоящий способ ограничивает количество кислоты, позволяющее растворять не более чем 50% Fe, предпочтительно не более чем 25% Fe, и более предпочтительно не более чем 10% Fe.

Таким образом, настоящий процесс позволяет отделить основную часть Fe от других ценных металлов без необходимости его предварительного полного растворения. Это преимущественно снижает количество кислоты, необходимое в процессе, и в то же время позволяет избежать последующих операций по обработке Fe в растворе. Приведенные ниже примеры иллюстрируют превосходные результаты выщелачивания, особенно Co и Ni, а также Cu, при минимизации количества Fe в растворе.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава получают в результате переработки литий-ионных аккумуляторных батарей или их отходов с использованием процесса пирометаллургической плавки.

Считается, что аккумуляторные сплавы, особенно если они получены из пирометаллургически обработанных литий-ионных батарей или их отходов, содержат Cu и один или несколько из Ni и Co. Таким образом, всегда присутствует требуемая минимальная концентрация Cu, в то время как особенно значение Ni и/или Co делает этот процесс интересным с промышленной точки зрения.

Литий-ионные аккумуляторные батареи или их отходы включают новые или отработанные литий-ионные аккумуляторные батареи, аккумуляторные батареи с окончанным сроком службы, производственный или аккумуляторный лом, компоненты батарей, такие как электродная фольга, электролиты, сепараторы, материал корпуса и электродные материалы либо предварительные переработанные аккумуляторные материалы, что приводит к образованию очень сложной совокупности отходов всех видов. Ключевыми металлами в таких отходах всех видов обычно являются медь, никель и/или кобальт, которые при пирометаллургической обработке превращаются в сплав.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава получают измельчением или распылением.

По сравнению с традиционными схемами, целью которых является полное растворение сплава, количество добавляемой кислоты в настоящем процессе более ограничено. В результате средняя кислотность в процессе выщелачивания снижается. Следовательно, условия процесса являются мягкими. Тем не менее, авторы изобретения неожиданно обнаружили, что порошки сплава, содержащие Cu и один или несколько из Ni и Co, достаточно реакционноспособны, чтобы растворяться в этих мягких условиях, с высокими показателями растворения Cu, Ni и/или Co. Такие порошки могут быть получены путем измельчения или распыления, в частности, путем измельчения или распыления, например, распыления струей воды. В этом отличие от крупных частиц, таких как гранулы или другие крупные куски сплава, которые невозможно эффективно использовать в текущем процессе из-за их более низкой реакционной способности, что объясняется более низкой удельной поверхностью.

Использование порошков сплавов также позволяет проводить обработку в обычных реакторах с перемешиванием. Такие реакторы обеспечивают хорошую кинетику процесса за счет полного или частичного суспендирования порошка для облегчения переноса массы и энергии. Кроме того, эти реакторы облегчают хорошее диспергирование окислителей как при использовании газообразных реагентов, таких как кислород, так и при использовании жидких реагентов, таких как перекись водорода.

Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения порошок сплава имеет гранулометрический состав, имеющий D90 ниже 800 мкм и/или D50 ниже 300 мкм.

D50 и D90 имеют отношение к распределению по количеству. Гранулометрический состав порошка сплава определяли методом лазерной дифракции. Лазерную дифракцию можно проводить в соответствии с ISO 13320:2020. Частицы с D90 выше 800 мкм и/или D50 выше 300 мкм требуют большей мощности перемешивания для суспендирования в реакторе с перемешиванием. Это увеличивает энергозатраты и износ установки, делая такие более крупнозернистые порошки менее предпочтительными в процессе.

Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения кислота в кислотном растворе представляет собой или H_2SO_4 , или HCl.

Несмотря на то, что теоретически это возможно и с другими кислотами, предпочтительным является использование или H_2SO_4 , или HCl. Многие гидрометаллургические технологические схемы основаны на любой из двух, что позволяет легко интегрировать настоящий процесс в существующие операции.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- смешивание порошка сплава с первым количеством кислотного раствора, соответствующим 50-95% выбранного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии; и

- подкисление суспензии вторым количеством кислотного раствора, при этом сумма упомянутого первого и второго количества соответствует 100% определенного стехиометрического количества.

Первое количество кислоты можно добавить довольно быстро, экономя время, поскольку точное определение обеспечивает добавление относительно большой, но все же нестехиометрической части определенного общего количества кислоты. Второе количество кислоты, обычно меньшее, чем первое количество, затем добавляется медленнее, чтобы обеспечить лучший контроль процесса. Таким образом, этот вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой эффективный многоэтапный процесс.

Между добавлением первого количества кислотного раствора и второго количества кислотного раствора поддерживаются окислительные условия. На этом промежуточном этапе металлы в суспензии будут продолжать окисляться, и суспензия будет стремиться к термодинамическому равновесию. Следовательно, на втором этапе добавления необходимо окислить меньше металлов. Кинетика растворения металла на втором этапе добавления в меньшей степени ограничена реакцией окисления, которая обычно является реакцией с самой низкой скоростью реакции. Промежуточное уравнивание обеспечивает более быструю реакцию системы во время второго добавления, обеспечивая более точный контроль процесса при добавлении кислоты.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения описан способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1% (мас.) Cu, включающий этапы:

- контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, пригодного для растворения не менее 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и для растворения не более 100% всех металлических элементов, кроме 50% Fe, с получением таким образом выщелачивающего раствора, содержащего основную часть Cu и один или несколько из Ni и Co, а также остатка, содержащего основную часть Fe, где кислотой в кислотном растворе является H_2SO_4 , и где этап контактирования осуществляется постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора, обеспечивающего растворение 100% всех металлических элементов, кроме Fe;

- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-100% определенного стехиометрического количества, с получением тем самым суспензии, содержащей жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl;

- при условии, что концентрация Fe в жидкой фазе ниже 0,5 г/л, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения концентрации Fe от 0,5 г/л до 3 г/л; и

- при условии, что pH жидкой фазы выше 3, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 1,5 до 3; и

- отделение выщелачивающего раствора от остатка.

Под "определением стехиометрического количества" кислотного раствора подразумевается физическое или умственное действие по оценке количества кислоты, необходимого для растворения:

- по меньшей мере 50% всех металлических элементов в сплаве, кроме Fe; и

- не более 100% всех металлических элементов в сплаве, за исключением 50% Fe.

Или, другими словами, максимум 100% всех нежелезных металлов в сплаве плюс половина железа.

Физическое действие может включать в себя химический анализ образца сплава. Умственное действие может представлять собой оценку, основанную на опыте работы с аналогичным сплавом, расчет или любую другую оценку приблизительной требуемой стехиометрии. Расчет или оценка могут быть основаны на предположении, что металлические элементы в сплаве растворяются в виде двухвалентных катионов. Следующие реакции демонстрируют стехиометрию при использовании серной или соляной кислоты:

$M + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MSO_4 + H_2O$, или $M + 2 HCl + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MCl_2 + H_2O$, где M представляет собой Ni, Co, Mn, Cu и Fe.

Этот вариант осуществления настоящего изобретения является предпочтительным, поскольку второе количество кислоты можно более точно дозировать путем контроля pH и/или растворенного Fe. Это особенно полезно, когда состав исходного материала точно неизвестен.

В настоящем процессе добавление первого количества кислоты осуществляется при

температуре более 50°C. Более высокая температура, такая как 60°C или 70°C, благоприятна для кинетики реакции, ускоряя процесс. В зависимости от характеристик реактора, температура может повышаться во время выщелачивания вследствие выделения тепла в результате реакций растворения, которые являются экзотермическими.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения добавление второго количества кислоты в соответствии с любыми условиями, указанными выше, осуществляют при температуре более чем 75°C. Также на этом этапе более высокая температура благотворно влияет на кинетику реакции, ускоряя процесс.

Первое условие преимущественно учитывает ситуацию, в которой концентрация Fe в растворе очень низка. При концентрации Fe ниже 0,5 г/л изобретатели обнаружили, что растворяется недостаточное количество порошка сплава, что приводит к снижению выхода растворения ценных элементов, таких как Ni и Co. Подкисление растворяет некоторое количество Fe, но больше всего усиливает выщелачивающий выход Cu, Co и/или Ni. Верхний предел в 3 г/л Fe помогает избежать слишком сильного подкисления.

Второе условие преимущественно касается ситуации, в которой pH раствора слишком высок. При pH выше 3 в остатке наблюдается увеличение количества Cu, Co и/или Ni, что приводит к неприемлемым потерям этих ценных металлов. Более низкий предел pH 1,5 помогает избежать слишком сильного подкисления, которое может привести к растворению слишком большого количества или всего Fe.

Постадийное добавление в соответствии с любым из приведенных выше условий позволяет обеспечить более быстрое и точное управление процессом. Добавление всей кислоты за один этап сопряжено с риском дозировки слишком большого количества кислоты и растворения слишком большого количества железа.

Уравновешивание начинается со смешивания первого количества кислотного раствора с порошком сплава и продолжается при каждом последующем добавлении. Последовательное добавление кислотного раствора минимизирует риск дозирования слишком большого количества кислоты, но требует больше времени. Настоящий процесс также предназначен для нахождения баланса между быстрым добавлением первого количества кислотного раствора (предпочтительно близкого к стехиометрическому в отношении всех металлических элементов, кроме Fe), экономией времени и избеганием дозирования слишком большого количества кислоты, что приводит к растворению слишком большого количества Fe.

Выражение "кислотой в кислотном растворе является H₂SO₄" означает, что основная часть кислоты в использованном кислотном растворе представляет собой H₂SO₄. Поэтому это не исключает операций, при которых в растворе также присутствует небольшая часть

другой кислоты, такой как HCl или HNO₃. В таких случаях при определении стехиометрического количества также необходимо учитывать любую другую кислоту, присутствующую в растворе.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения кислотой в кислотном растворе является HCl, и стадию контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора согласно первому примеру осуществления;
- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-100% определенного стехиометрического количества, с получением тем самым суспензии, содержащей жидкую фазу и твердую фазу;
- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl; и
- при условии, что pH жидкой фазы выше 2, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 0,5 до 2.

Несмотря на то, что H₂SO₄, вероятно, чаще используется в промышленности, HCl имеет те же преимущества и поэтому является столь же предпочтительным выбором. Авторы изобретения заметили, что селективность растворения металлов обычно даже несколько выше при использовании HCl. Также было замечено, что в условиях настоящего процесса концентрация Fe в выщелачивающем растворе очень низка, что делает условие о концентрации Fe практически бесполезным. Поэтому для этого варианта осуществления настоящего изобретения применяется только условие pH.

Диапазон pH при использовании HCl ниже (т.е. более кислый), чем у H₂SO₄.

Выражение "кислотой в кислотном растворе является HCl" означает, что основная часть кислоты в использованном кислотном растворе представляет собой HCl. Поэтому это не исключает операций, при которых в растворе также присутствует небольшая часть другой кислоты, например, H₂SO₄ или HNO₃. В таких случаях при определении стехиометрического количества также необходимо учитывать любую другую кислоту, присутствующую в растворе.

Выбор использования HCl или H₂SO₄ приводит к двум независимым вариантам осуществления настоящего изобретения.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения условия окисления на этапе контактирования достигаются путем добавления H₂O₂ и/или O₂-содержащего газа. Использование воздуха возможно, но приведет к более низкой кинетике процесса по

сравнению с использованием газообразного O_2 .

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения процесс осуществляют при атмосферном давлении. Выщелачивание под повышенным давлением не требуется, что позволяет избежать использования более дорогих автоклавов.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения кислотный раствор на этапе контактирования получали путем кислотного выщелачивания твердого исходного материала, содержащего Ni и/или Co. Эти элементы попадают в выщелачивающий раствор вместе с металлами, введенными через растворенный порошок сплава. Несмотря на то, что в этом кислотном растворе также может присутствовать Fe, концентрация Fe предпочтительно составляет менее чем 3 г/л предпочтительно менее чем 2 г/л более предпочтительно менее чем 1 г/л. Если в исходном растворе присутствует меньшее количество Fe, можно допустить растворение большего количества Fe из порошка сплава. Обеспечение большего растворения Fe из порошка сплава может быть полезным для достижения максимальных уровней выхода растворения Ni, Co и/или Cu.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения порошок сплава и твердый исходный материал имеют одинаковый состав. Это предпочтительное условие помогает избежать введения дополнительных примесей, в то же время способствуя общему выходу чистых ценных металлов, таких как Ni и/или Co. Это охватывает схемы обработки, в которых твердым исходным материалом является тот же порошок сплава. В такой схеме кислотный исходный раствор может быть получен из рециркулирующего потока после операции выщелачивания. Факультативно Fe можно удалить из этого рециркулирующего потока перед его использованием в качестве кислотного исходного раствора в операции выщелачивания, чтобы ограничить концентрацию Fe в исходном растворе.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения этапы смешивания, окисления и подкисления выполняются последовательно как непрерывные процессы.

По сравнению с периодическими процессами такие непрерывные процессы позволяют повысить интенсивность процесса в промышленных условиях.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения выщелачивающий раствор, полученный на этапе отделения выщелачивающего раствора от остатка, дополнительно обрабатывают на этапе электровыделения для отделения Cu от других металлов, содержащихся в упомянутом растворе, в частности от Ni и/или Co.

Электровыделение может, например, быть осуществлено непосредственно в выщелачивающем растворе ("прямое EW") или сочетаться с экстракцией растворителем

("SX-EW").

В другом варианте осуществления настоящего изобретения остаток, полученный на этапе отделения выщелачивающего раствора от остатка, используют в качестве исходного материала для производства стали.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1

Этот пример иллюстрирует вариант осуществления настоящего изобретения с использованием двухэтапного добавления серной кислоты. Второе добавление инициируется критерием, связанным с pH.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 96 мкм, а D90 – 298 мкм.

Элементный состав по массе: 59% Co, 9,5% Ni, 0,3% Mn, 25% Cu и 5,1% Fe.

252 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 1,4 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 65°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 75 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 3,93 моль H₂SO₄. Это можно непосредственно вывести из Таблицы 1а. Это соответствует 772 мл водного кислотного раствора, содержащего 500 г/л H₂SO₄.

Таблица 1а: Определение стехиометрического количества серной кислоты

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	149	2,52	2,52
Ni	24	0,41	0,41
Mn	1	0,01	0,01
Cu	63	0,99	0,99
Fe	13	0,23	0,23

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 69% определенного выше количества. Это соответствует 530 мл водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 3 ч при барботировании.

Затем температуру повышали до 82°C, продолжая барботирование. Окислительно-восстановительный потенциал возрастал до 326 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а pH до 4,03. Отбирали пробу жидкости, и измеряли концентрацию Fe, равную 0,6 г/л.

Этот уровень Fe не ниже порога 0,5 г/л: таким образом, дальнейшее подкисление не инициируется критерием, связанным с Fe.

Уровень pH выше порога 3: это вызывает необходимость дальнейшего подкисления по критерию, связанному с pH. Целевой уровень pH составлял от 1,5 до 3.

Поэтому к суспензии медленно добавляли дополнительное количество водного кислотного раствора в течение 3 ч при температуре 80°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 75 л/ч. Предполагается, что данный этап процесса завершается, когда pH стабилизируется на уровне 2,7. Затем добавляли еще 250 мл кислотного раствора.

Всего было использовано 780 мл раствора H₂SO₄ концентрацией 500 г/л. Это количество кислотного раствора пригодно для растворения не менее 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 98% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получают 2,0 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 67,2 г при влажности 62%. Оба состава показаны в Таблице 1b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 1b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	75	0,4	>99
Ni	12	0,1	>99
Mn	0,3	0,4	86
Cu	30	4,6	98
Fe	1,8	36	28

Этот пример показывает, как почти все количество Co, Ni, Mn и Cu может быть растворено с высокими выходами, тогда как 72% Fe попадает в остаток. В остатке присутствуют лишь следы наиболее ценных металлов Co и Ni.

Пример 2

Этот пример иллюстрирует вариант осуществления настоящего изобретения с использованием однократного добавления серной кислоты. Ни критерий, связанный с Fe, ни критерий, связанный с pH, не вызывают дальнейшего подкисления.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D₅₀ составлял 102 мкм, а D₉₀ – 274 мкм.

Элементный состав по массе: 32% Co, 12% Ni, 2,3% Mn, 26% Cu и 26% Fe.

5543 г этого порошка сплава добавляли в 60 л реактор вместе с 38 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую

нагревали до 60°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 400 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 66,45 моль H₂SO₄. Это можно вывести из Таблицы 2а. Это соответствует 4,90 л водного кислотного раствора, содержащего 1330 г/л H₂SO₄.

Таблица 2а: Определение стехиометрического количества серной кислоты для Примера 2

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	1774	30,1	30,1
Ni	665	11,3	11,3
Mn	127	2,32	2,32
Cu	1441	22,68	22,68
Fe	1441	25,8	25,8

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 99% определенного выше количества. Это соответствует 4,85 л водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 4,5 ч при барботировании.

После добавления водного кислотного раствора измеренный окислительно-восстановительный потенциал составлял 216 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а измеренный рН составлял 1,6.

Затем температуру повышали до 80°C, продолжая барботирование. Окислительно-восстановительный потенциал возрастал до 340 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а рН до 2,9. Отбирали пробу жидкости, и измеряли концентрацию Fe, равную 1,9 г/л.

Уровень рН не выше порога 3,0, а уровень Fe не ниже порога 0,5 г/л. Это значит, что дальнейшее подкисление не инициируется ни критерием, связанным с Fe, ни критерием, связанным с рН. Следовательно, дополнительное количество кислотного раствора не добавляли. Это означает, что всего расходуется 4,85 л раствора H₂SO₄ с концентрацией 1330 г/л. Это соответствует стехиометрическому количеству, способному растворить 83% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 35 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 9387 г при влажности 69%. Оба состава показаны в Таблице 2b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 2b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 2

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	50	0,3	>99
Ni	19	0,1	>99
Mn	3,2	0,4	91
Cu	38	3,2	94
Fe	1,9	48	4,5

Этот пример показывает, как может быть растворено почти все количество Co, Ni, Mn и Cu, тогда как 95% Fe попадает в остаток. По сравнению с примером 1 не требуется второго добавления кислоты, поскольку не срабатывают ни заявленные условия по Fe в растворе, ни условия по pH.

Пример 3

Этот пример иллюстрирует вариант осуществления настоящего изобретения с использованием двухэтапного добавления серной кислоты. Второе добавление инициируется критерием, связанным с Fe.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазера: средний диаметр частиц D50 составлял 143 мкм, а D90 – 296 мкм.

Элементный состав по массе: 19% Co, 44% Ni, 7,8% Mn, 22% Cu и 5,8% Fe.

4638 г этого порошка сплава добавляли в 60 л реактор вместе с 42 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 60°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 350 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 72,37 моль H₂SO₄. Это можно непосредственно вывести из Таблицы 3a. Это соответствует 5,33 л водного кислотного раствора, содержащего 1330 г/л H₂SO₄.

Таблица 3a: Определение стехиометрического количества серной кислоты для Примера 3

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	881	15,0	15,0
Ni	2041	34,8	34,8
Mn	362	6,6	6,6
Cu	1020	16,1	16,1
Fe	269	4,8	4,8

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 90% определенного выше количества. Это соответствует 4800 мл водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 5,5 ч при барботировании.

После добавления водного кислотного раствора измеренный окислительно-

восстановительный потенциал составлял 370 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а измеренный рН составлял 0,5. Отбирали пробу жидкости, и концентрация Fe, измеренная в жидкости в этой точке, составляла 5,5 г/л.

Затем температуру повышали до 80°C, продолжая барботирование. Отбирали пробы жидкости, и контролировали концентрацию Fe каждый час. Через 10 ч измеренная концентрация Fe составила 0,42 г/л.

Этот уровень Fe ниже порога 0,5 г/л: это вызывает необходимость дальнейшего подкисления по критерию, связанному с Fe. Целевая концентрация Fe составляла 2,5 г/л.

В связи с этим к суспензии медленно добавляли дополнительное количество водного кислотного раствора в течение 4 ч при температуре 80°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 350 л/ч. Предполагается, что данный этап процесса завершается при достижении целевой концентрации Fe 2,5 г/л. Затем добавляли еще 570 мл кислотного раствора. На этом этапе измеренное значение рН составляло 2,0.

Всего было использовано 5370 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 1330 г/л. Это соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 101% всех металлических элементов, кроме Fe. Это также соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 97% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 42 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 3408 г при влажности 86%. Оба состава показаны в Таблице 3b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 3b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 3

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	20	0,7	>99
Ni	47	0,9	>99
Mn	8,4	0,4	>99
Cu	23	2,3	99
Fe	2,5	35	39

Этот пример показывает, как может быть с высоким выходом растворено почти все количество Co, Ni, Mn и Cu, в то время как 61% Fe попадает в остаток. В остатке присутствуют лишь следы наиболее ценных металлов Co и Ni.

Пример 4

Этот пример иллюстрирует другой подход к добавлению кислотного раствора.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его

превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 143 мкм, а D90 – 458 мкм.

Элементный состав по массе: 38% Co, 9% Ni, 2,2% Mn, 22% Cu и 27% Fe.

250 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 1,7 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 75°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 75 л/ч.

Стехиометрическое количество кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, заранее не определяли. Вместо этого для контроля добавления кислоты использовали измерение pH в жидкости с использованием простой петли обратной связи, которая поддерживала pH ниже 2,0. Следовательно, когда pH падает ниже заданного значения pH 2,0, добавление кислоты прерывали. Добавление кислоты возобновляли только тогда, когда pH снова поднималось выше заданного значения pH 2,0. Такое повышение pH объясняется расходом свободной кислоты при растворении порошка сплава.

Используя этот подход, к суспензии медленно добавляли разбавленный раствор серной кислоты (500 г/л H₂SO₄) в течение 6 ч при температуре 75°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 75 л/ч. Предполагается, что этот этап процесса завершается, когда pH стабилизируется на уровне 2,0 без добавления дополнительного количества кислоты.

На этом этапе было добавлено 688 мл раствора H₂SO₄ концентрацией 500 г/л. Окислительно-восстановительный потенциал суспензии составлял 396 мВ по сравнению с Ag/AgCl. Отбирали пробу жидкости, и определяли концентрацию Fe, равную 18 г/л.

Затем температуру повышали до 85°C, продолжая барботирование. Уровень pH снижался, несмотря на то, что кислоту больше не добавляли. Через 5 ч pH жидкости составлял 1,4.

На этом этапе твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 2,2 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 167 г при влажности 49%. Оба состава показаны в Таблице 4b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 4а: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 4

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	42	0,2	> 99
Ni	10	0,4	99
Mn	2,4	0,3	95
Cu	24	0,7	99
Fe	11	51	36

В этом примере использование регулятора pH для добавления кислоты привело к добавлению 688 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 500 г/л. Это соответствует 3,51 моль кислоты. Это количество кислотного раствора, подходящее для растворения не менее 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 98% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe. Это можно непосредственно вывести из таблицы 4б.

Таблица 4б: Определение стехиометрического количества серной кислоты

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество H ₂ SO ₄ (моль)
Co	95	1,6	1,6
Ni	23	0,4	0,4
Mn	6	0,1	0,1
Cu	55	0,9	0,9
Fe	68	1,2	1,2

Этот пример показывает, что подачу кислоты с контролируемым pH можно использовать для добавления количества кислоты, которое является стехиометрическим для растворения по меньшей мере 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и не более 100% упомянутых металлических элементов плюс 50% Fe. В результате почти все количество Co, Ni, Mn и Cu растворяется, а 64% Fe переходит в остаток. В остатке содержатся лишь небольшие количества наиболее ценных металлов Co и Ni.

По сравнению с примером 1, примером 2 и примером 3 результат этого примера менее благоприятный по двум причинам. Во-первых, pH раствора продукта равен 1,4, что ниже предпочтительного диапазона от 1,5 до 3. Тот факт, что этот pH далее снижается после окончания добавления кислоты, можно объяснить тем фактом, что кислота высвобождается в раствор во время гидролиза железа, например, по реакции, приведенной ниже.



Во-вторых, измеренная концентрация Fe в растворе составляла 11 г/л, что намного превышает предпочтительный диапазон 0,5-3 г/л.

Авторы изобретения связывают этот менее благоприятный результат с тем фактом, что вместо определения стехиометрического количества кислотного раствора,

необходимого для растворения 100% всех металлических элементов, кроме Fe, в первую очередь, и ограничения кислоты максимальными 100% этого количества на первом этапе добавления кислоты, использование регулятора на основе pH для добавления кислоты привело к добавлению большего количества кислоты. В результате система перешла в менее предпочтительное состояние. Это состояние уже нельзя исправить добавлением дополнительного количества кислоты.

Сравнительный пример 5

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 162 мкм, а D90 - 361 мкм.

Элементный состав по массе: 32% Co, 13% Ni, 2.4% Mn, 27% Cu и 27% Fe.

220 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 2 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 63°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 80 л/ч.

К суспензии медленно добавляли 830 мл раствора H₂SO₄ концентрацией 500 г/л в течение 6 ч при барботировании. Измеренный окислительно-восстановительный потенциал составил 447 мВ по сравнению с Ag/AgCl, и измеренный pH составил 1,0.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получили 1,9 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 35,7 г при влажности 67%. Оба состава представлены в таблице 5 вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 5: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для Примера 5

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	37	0,72	> 99
Ni	15	2,1	> 99
Mn	2,7	2,2	95
Cu	31	1,1	> 99
Fe	31	9,7	98

Этот пример показывает, что дозирование слишком большого количества кислоты приводит к почти полному растворению всех металлов, включая Fe, которые, таким образом, попадают в выщелачивающий раствор.

Пример 6

Этот пример иллюстрирует пример осуществления с использованием соляной кислоты.

Сплав CoNiCuFeMn получали в процессе плавки аккумуляторных батарей. Его превращали в порошок путем распыления. Гранулометрический состав определяли с использованием лазерной дифракции: средний диаметр частиц D50 составлял 143 мкм, а D90 – 296 мкм.

Элементный состав по массе: 19% Co, 44% Ni, 7,8% Mn, 22% Cu и 5,8% Fe.

390 г этого порошка сплава добавляли в химический стакан вместе с 0,85 л деминерализованной воды. При смешивании образовывалась суспензия, которую нагревали до 60°C. O₂ барботировали через суспензию со скоростью 75 л/ч.

Стехиометрическое количество соляной кислоты, растворяющее все металлические элементы, кроме Fe, определено равным 12,2 моль HCl. Это можно непосредственно вывести из Таблицы ба. Это соответствует 1010 мл водного кислотного раствора, содержащего 440 г/л HCl.

Таблица ба: Определение стехиометрического количества соляной кислоты для Примера б

Элемент	Масса (г)	Моль	Стехиометрическое количество HCl (моль)
Co	74	1,26	2,52
Ni	172	2,92	5,85
Mn	30	0,55	1,11
Cu	86	1,35	2,70
Fe	23	0,41	0,81

Его выбирали таким образом, чтобы добавить в суспензию 80% определенного выше количества. Это соответствует 810 мл водного кислотного раствора. Раствор добавляли медленно в течение 3 ч при барботировании.

Измеренный окислительно-восстановительный потенциал составлял 315 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а измеренный pH составлял 2,1.

Затем температуру повышали до 80°C, продолжая барботирование. Через 4 ч измеренный окислительно-восстановительный потенциал составил 559 мВ по сравнению с Ag/AgCl, а pH поднялся до 2,3. Отбирали пробу жидкости, и измеренная концентрация Fe составляла 0,01 г/л.

Этот уровень pH выше порога 2: это вызывает необходимость дальнейшего подкисления по критерию, связанному с pH, при использовании соляной кислоты. Целевая концентрация pH составляла 0,5-2.

В связи с этим к суспензии медленно добавляли дополнительное количество водного кислотного раствора в течение 4 ч при температуре 80°C, барботируя O₂ через суспензию со скоростью 75 л/ч. Предполагается, что данный этап процесса завершается при стабилизации pH на уровне 1,7. Затем добавляли еще 140 мл кислотного раствора.

Всего было использовано 1010 мл раствора HCl с концентрацией 440 г/л. Это

соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 100% всех металлических элементов, кроме Fe. Это также соответствует стехиометрическому количеству, пригодному для растворения 97% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe.

Далее твердую и жидкую фракции разделяли фильтрованием. Получали 1,6 л выщелачивающего раствора. Масса остатка составляла 105 г при влажности 49%. Оба состава показаны в таблице 6b вместе с выходом выщелачивания, который рассчитывали путем деления массы элемента, содержащегося в жидкости, на сумму количеств элемента, содержащегося в фильтрате и твердых веществах.

Таблица 6b: Состав твердого остатка и выщелачивающего раствора для примера 6

Элемент	Жидкость композиции (г/л)	Твердые вещества композиции в пересчете на сухое вещество (%)	Выход выщелачивания (%)
Co	46	0,6	>99
Ni	105	1,7	>99
Mn	18	0,6	99
Cu	5,2	2	99
Fe	0,04	42	0,3

Этот пример показывает, как может быть с высоким выходом с использованием соляной кислоты растворено почти все количество Co, Ni, Mn и Cu, тогда как более 99% Fe попадает в остаток. В остатке присутствуют лишь следы наиболее ценных металлов Co и Ni.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1% (мас.) Cu, включающий этапы:

- контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, выбранным между минимальным, пригодным для растворения 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и максимальным, пригодным для растворения 100% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe, получая тем самым выщелачивающий раствор, содержащий основную часть Cu и одного или нескольких из Ni и Co, и остаток, содержащий основную часть Fe; и

- отделение выщелачивающего раствора от остатка.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что порошок сплава получают в результате переработки литий-ионных аккумуляторных батарей или их отходов с использованием процесса пирометаллургической плавки.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что порошок сплава получают измельчением или распылением.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что порошок сплава имеет гранулометрический состав, имеющий D90 ниже 800 мкм и/или D50 ниже 300 мкм.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что кислота в кислотном растворе представляет собой либо H_2SO_4 , либо HCl .

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- смешивание порошка сплава с первым количеством кислотного раствора, соответствующим 50-95% выбранного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии; и

- подкисление суспензии вторым количеством кислотного раствора, при этом сумма упомянутого первого и второго количества соответствует 100% определенного стехиометрического количества.

7. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что кислота в кислотном растворе представляет собой H_2SO_4 , и при этом этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора, обеспечивающего растворение 100% всех металлических элементов, кроме Fe;

- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-100% определенного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию,

содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl;

- при условии, что концентрация Fe в жидкой фазе ниже 0,5 г/л, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения концентрации Fe от 0,5 г/л до 3 г/л; и

- при условии, что pH жидкой фазы выше 3, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 1,5 до 3.

8. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что кислота в кислотном растворе представляет собой HCl, и при этом этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора по п. 1;

- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-95% определенного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl; и

- при условии, что pH жидкой фазы выше 2, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 0,5 до 2.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что окислительные условия на этапе контактирования достигают добавлением H_2O_2 и/или O_2 -содержащего газа.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что процесс осуществляют при атмосферном давлении.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что кислотный раствор на этапе контактирования получают кислотным выщелачиванием твердого исходного материала, содержащего Ni и/или Co.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что порошок сплава и твердый исходный материал имеют одинаковый состав.

13. Способ по любому из пп. 6-8, отличающийся тем, что этапы смешивания, окисления и подкисления выполняют последовательно как непрерывные процессы.

14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что выщелачивающий раствор, полученный на этапе отделения выщелачивающего раствора от остатка, также обрабатывают на этапе электровыделения для отделения Cu от других металлов,

содержащихся в упомянутом растворе, в частности, от Ni и/или Co.

15. Применение остатка по п. 1 в качестве исходного материала для выплавки стали.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения Fe от Cu и одного или нескольких из Ni и Co, содержащихся в порошке сплава, содержащем более чем 1% (мас.) Cu, включающий этапы:

- контактирование в окислительных условиях порошка сплава со стехиометрическим количеством кислотного раствора, выбранным между минимальным, пригодным для растворения 50% всех металлических элементов, кроме Fe, и максимальным, пригодным для растворения 100% всех металлических элементов, за исключением 50% Fe, получая тем самым выщелачивающий раствор, содержащий более чем 50% (мас.) Cu и одного или нескольких из Ni и Co, и остаток, содержащий более чем 50% (мас.) Fe; и

- отделение выщелачивающего раствора от остатка, причем этап контактирования выполняют постадийно.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что порошок сплава получают в результате переработки литий-ионных аккумуляторных батарей или их отходов с использованием процесса пирометаллургической плавки.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что порошок сплава получают измельчением или распылением.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что порошок сплава имеет гранулометрический состав, имеющий D90 ниже 800 мкм и/или D50 ниже 300 мкм, при этом распределение представляет собой распределение по количеству, и при этом гранулометрический состав определяют методом лазерной дифракции в соответствии с ISO 13320:2020.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что кислота в кислотном растворе представляет собой либо H₂SO₄, либо HCl.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- смешивание порошка сплава с первым количеством кислотного раствора, соответствующим 50-95% выбранного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии; и

- подкисление суспензии вторым количеством кислотного раствора, при этом сумма упомянутого первого и второго количества соответствует 100% определенного стехиометрического количества.

7. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что кислота в кислотном растворе представляет собой H₂SO₄, и при этом этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора, обеспечивающего растворение 100% всех металлических элементов, кроме Fe;

- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-100% определенного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl;

- при условии, что концентрация Fe в жидкой фазе ниже 0,5 г/л, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения концентрации Fe от 0,5 г/л до 3 г/л; и

- при условии, что pH жидкой фазы выше 3, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 1,5 до 3.

8. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что кислота в кислотном растворе представляет собой HCl, и при этом этап контактирования выполняют постадийно в следующем порядке:

- определение стехиометрического количества кислотного раствора по п. 1;

- смешивание порошка сплава с количеством кислотного раствора, соответствующим 50-95% определенного стехиометрического количества, тем самым получая суспензию, содержащую жидкую фазу и твердую фазу;

- окисление суспензии при температуре более чем 50°C до окислительно-восстановительного потенциала более чем 320 мВ по сравнению с Ag/AgCl; и

- при условии, что pH жидкой фазы выше 2, подкисление суспензии при температуре более чем 50°C в окислительных условиях путем добавления кислотного раствора до достижения pH от 0,5 до 2.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что окислительные условия на этапе контактирования достигают добавлением H₂O₂ и/или O₂-содержащего газа.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что процесс осуществляют при атмосферном давлении.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что кислотный раствор на этапе контактирования получают кислотным выщелачиванием твердого исходного материала, содержащего Ni и/или Co.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что порошок сплава и твердый исходный материал имеют одинаковый состав.

13. Способ по любому из пп. 6-8, отличающийся тем, что этапы смешивания, окисления и подкисления выполняют последовательно как непрерывные процессы.

14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что выщелачивающий раствор, полученный на этапе отделения выщелачивающего раствора от остатка, также обрабатывают на этапе электровыделения для отделения Cu от других металлов, содержащихся в упомянутом растворе, в частности, от Ni и/или Co.

15. Применение остатка по п. 1 в качестве исходного материала для выплавки стали.