

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491347** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.10.02

(51) Int. Cl. *C22B 3/06* (2006.01)
C22B 3/46 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.11.29

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

(31) **21211405.2**

(32) **2021.11.30**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/083560**

(87) **WO 2023/099424 2023.06.08**

(71) Заявитель:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
Класен Барт (BE)

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

(57) В изобретении раскрыт способ удаления Cu и Fe из кислотного водного раствора, также содержащего один или несколько из Ni и Co, включающий этапы: добавление металлического реагента, содержащего один или несколько из Ni и Co, в упомянутый кислотный раствор в окислительных условиях, тем самым нейтрализуя упомянутый кислотный раствор и образуя осадок, содержащий Cu и Fe, в котором по меньшей мере часть Cu и Fe находится в форме гидроксида; и, отделение осадка Cu и Fe от упомянутого раствора, с получением раствора, обедненного по Cu и Fe. Процесс радикально сокращает необходимость в посторонних нейтрализаторах, тем самым ограничивая или даже полностью исключая введение дополнительных примесей в процесс. Его предпочтительно применять к кислотному водному раствору, полученному путем выщелачивания материалов, имеющих тот же состав, что и металлический реагент.

A1

202491347

202491347

A1

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Изобретение имеет отношение к гидрометаллургии и описывает процесс очистки кислотного раствора, содержащего различные металлы, путем окислительного гидролиза с металлическими реагентами.

Многие сырьевые материалы и полуфабрикаты, содержащие кобальт и никель, также содержат большое количество железа и меди, попадающие в выщелачивающие растворы после растворения этих материалов. Примерами являются, кроме прочего, штейны при первичной плавке руд, промежуточные гидроксидные и сульфидные продукты при добыче Cu, Co и Ni, некоторые металлические глубоководные конкреции, содержащие Co, Ni и Mn, белые сплавы, полученные при плавке продуктов Co и Ni, а также отходы и скрап, полученные в ходе производства или эксплуатации литий-ионных или никель-металлогидридных аккумуляторных батарей.

Таким образом, удаление железа и меди из водных растворов, содержащих кобальт, никель и другие металлы, является частой операцией в гидрометаллургии. Очистка часто выполняется за две отдельные операции, одна из которых направлена на удаление основной массы меди из раствора, а другая – на удаление из раствора железа.

Во многих гидрометаллургических технологиях извлечение Cu из растворов, содержащих Ni и Co, основано на электролизе. C.G. Anderson (Глава книги: Optimization of Industrial Copper Electrowinning Solutions. In: Prime Archives in Chemical Engineering. Hyderabad, India: Vide Leaf. 2019) описывает электролиз меди непосредственно в промышленных растворах, содержащих Cu и Ni, ("прямой электролиз") с погруженными в раствор катодами. При подаче электрического тока Cu осаждается на катоде, отделяя его от других элементов в растворе, таких как Co, Ni, Fe или Mn. Для обработки больших количеств Cu может потребоваться несколько процедур, что приводит к повторному использованию раствора в одной ячейке. Альтернативой этой установке является серия электролизных ванн в каскадном исполнении, каждая из которых работает при понижающейся концентрации Cu. Электролизные ванны могут иметь различную конструкцию. Наиболее широко используются ванны с параллельными электродами. В заявке WO2020078779 предложено применение порошковых катодов для прямого электролиза Cu из растворов, содержащих Co, Ni и Mn, в то время как Siegmund et al. (Replacement of liberator cells - pilot test study at Aurubis Hamburg using the EMEW

technology: Proceedings of Copper 2013: Santiago, Chile, 1-4 Dec. 2013: Volume V, p. 275-283) описывают использование цилиндрических ванн для селективного удаления Cu из растворов, содержащих Ni.

В других случаях электролиз сочетается с жидкостной экстракцией ("SX-электролиз"). Примеры приведены в Cheng et al. (The recovery of nickel and cobalt from leach solutions by solvent extraction: Process overview, recent research and development; Proceedings of ISEC 2005). В такой схеме Cu сначала извлекают из неочищенного исходного раствора методом экстракции растворителем (SX), которая, как правило, является высокоизбирательной по отношению к Cu. Экстрагированные ионы Cu переносят в отдельный раствор Cu, из которого их извлекают в ходе последующей операции электролиза без ограничения присутствием таких элементов, как Co, Ni, Fe или Mn, как в исходном растворе.

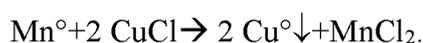
В обоих случаях операция электролиза, как правило, приводит к удалению большей части, но не всей Cu, поскольку снижение эффективности при более низких концентрациях Cu является недостатком таких процессов. Следовательно, во избежание потерь оставшейся Cu, необходимо сочетание с дополнительными операциями.

В WO2019121086 описан альтернативный подход к удалению Cu и более благородных металлов, основанный на селективном осаждении путем цементации с восстановителем. Cu в таком процессе осаждается в металлической форме. Обычно это применяется в тех случаях, когда качество и ценность продукта Cu имеют меньшее значение или когда низкие концентрации Cu не оправдывают применение более дорогостоящей технологии, основанной на электролизе.

При такой операции, основанной на цементации, раствор, содержащий Cu, приводят в контакт с восстановителем, таким как более электроотрицательное металлическое соединение, например, Ni, Co, Fe, Zn, Mn, или, альтернативно, с газообразным водородом. В последнем случае эту операцию часто называют водородным восстановлением. Это, например, описано Togashi and Nagai (Hydrogen reduction of spent copper electrolyte, Hydrometallurgy, 11: p.149-163, 1983). Результатом является восстановление растворимых ионов Cu^{2+} или Cu^{1+} до нерастворимой элементарной меди, например, согласно уравнению:



В случае применения металлического соединения в качестве восстановителя, это соединение переходит в раствор, например, согласно уравнению:



Элементарная медь осаждается в твердой металлической форме. Применение металлического реагента в избытке может привести к образованию цемента с примесью, состоящего из смеси осажденной меди и непрореагировавшего металлического восстановителя.

Операции, основанные на цементации, обычно позволяют избежать введения окисляющих соединений, таких как, например, воздух, кислород или перекись водорода, в обрабатываемые растворы. Причина заключается в том, что окисляющие соединения могут либо непосредственно вступать в реакцию с восстановителями, вызывая их окисление без взаимодействия с ионами Cu в растворе, либо вступать в реакцию с уже осажденной элементарной Cu, вызывая повторное растворение Cu. В обоих случаях присутствие окисляющего соединения окажет негативное воздействие на эффективность операции цементации. Следовательно, такие процессы цементации иногда должны проводиться в атмосфере инертных газов.

Зачастую, общим для процессов, основанных на цементации, является то, что Cu и более благородные металлы удаляют в виде металлического цемента. Поскольку Fe менее благородно, его обычно удаляют в ходе отдельной операции.

В EP0262964 описан другой вариант, в котором Cu осаждается в виде сульфидного соединения с использованием сульфидных реагентов в восстановительных условиях. Наиболее распространенными реагентами являются H_2S , Na_2S и $NaHS$. Подобно цементации, данный метод подходит для снижения содержания Cu до низких концентраций.

Ни одна из вышеперечисленных операций не подходит для обработки железа, которое часто также присутствует. Следовательно, для очистки таких растворов с содержанием Ni и/или Co, требуется отдельный этап удаления Fe. Иногда это осуществляется с использованием ионообменных процессов, но большинство операций по удалению Fe основано на осаждении нерастворимых соединений Fe^{3+} при низких концентрациях свободных кислот. Это, например, объяснено 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 используется сочетание окисляющих реагентов, способствующих превращению соединения двухвалентного железа в соединение трехвалентного железа, и основных реагентов для нейтрализации свободных кислот, способствующих осаждению соединений двухвалентного железа при низких концентрациях свободных кислот. Обычными окисляющими реагентами являются воздух, O_2 , H_2O_2 и Cl_2 . Однако можно применять и более сильные окислители, например, соли гипохлорита, персульфатные соединения или перманганатные соли. Кислота, подлежащая

нейтрализации, может присутствовать в исходном растворе или может образовываться в процессе реакции осаждения железа. В качестве нейтрализующих реагентов обычно используют гидроксиды или карбонаты, в частности NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NH_4OH или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Помимо Fe, в исходном растворе может присутствовать множество других примесей, таких как Cr, Al, As, Sb, Sn, W или Cu. Эти элементы могут быть подвергнуты гидролизу и осаждению вместе с Fe. Это, например, упоминается в цитированной выше WO2019121086 с описанием схемы, в которой сначала удаляют большую часть Cu путем цементации, а далее следует операция гидролиза для удаления Fe и следовых примесей. В предлагаемой операции гидролиза используется гидроксид натрия, гидроксид лития, аммиак, гидроксид калия или гидроксид кальция. В WO2020212546 раскрыта аналогичная операция. Однако во всех этих случаях нейтрализующими реагентами в раствор вводятся дополнительные элементы, такие как K, Ca, Na, Li или NH_4 , что является явным недостатком при стремлении проводить операции высокой чистоты.

В WO2019090389 представлен подход, позволяющий избежать попадания дополнительных загрязняющих веществ благодаря применению нейтрализующих составов. В рамках технологической схемы преобразования исходного порошка металлического Ni в раствор сульфата никеля описан гидролиз для удаления основного количества примесей, включая Fe, путем нейтрализации. Гидроксид Ni применяется в качестве реагента для нейтрализации вместо более традиционных щелочных оснований. Следует отметить, что, в частности, следует избегать использования оснований гидроксида натрия или калия, поскольку эти основания, как правило, приводят к загрязнению щелочью. Этот гидроксид Ni получают в ходе отдельной операции путем осаждения Ni из части очищенного раствора с использованием гидроксида натрия. Таким образом, предотвращается попадание натрия в основной поток, но расход гидроксида натрия остается. Несмотря на использование никельсодержащего исходного материала в основном потоке, дополнительная установка для получения гидроксида никеля превращает этот процесс в по сути двухэтапный.

Таким образом, известные процессы осаждения для удаления Cu, как правило, основаны на цементации или гидролизе с использованием едких реагентов. Процессы осаждения Fe, как правило, основаны на гидролизе.

При проведении цементации для удаления меди добавляют восстановители для превращения ионов двухвалентной или одновалентной меди в металлическую медь. Следует избегать использования окислителей для предотвращения окисления и повторного растворения отцементированных соединений. При проведении гидролиза для

удаления Fe и/или Cu обычно добавляют окислители во избежание восстановления и повторного растворения Fe, в частности оксидов или гидроксидов трехвалентного железа. Эти различные требования приводят к необходимости проведения двух отдельных технологических этапов для удаления большей части Cu и Fe.

В отличие от вышеизложенного, настоящее изобретение раскрывает альтернативу, которая включает в себя отдельную операцию для осаждения Cu и Fe из растворов, содержащих Ni и/или Co. Суть процесса заключается в сочетании гидролиза и осаждения Cu и Fe с использованием металлического реагента, содержащего Ni и/или Co, который обладает восстановительными свойствами, для нейтрализации, в сочетании с применением окислительного реагента, необходимого для ускоренного окисления двухвалентного железа до трехвалентного железа, и все это за одну операцию. Таким образом, представленный процесс выгодно сочетает материалы и условия реакции, которые обычно не используются или не используются в сочетании. Введение дополнительных примесей в процесс ограничено или даже полностью исключено.

Соединения Cu, осаждаемые в результате гидролиза в окислительных условиях, существенно отличаются от соединений, осаждаемых в классическом процессе, основанном на цементации, в восстановительных условиях. В то время как в процессе, основанном на цементации, Cu удаляется в виде металлического цементного продукта, в настоящем изобретении Cu осаждается в виде соединений Cu^{2+} . Такими соединениями могут быть, например, оксиды, гидроксиды, основные сульфаты или основные хлориды. Это также зависит от содержания анионов в растворе. Осаждение этих соединений Cu обычно происходит при более низкой концентрации кислоты по сравнению с осаждением соединений Fe.

В настоящем процессе предполагается, что исходный раствор является кислотным, как в том случае, когда он получается в результате операции выщелачивания с применением кислоты. Металлический реагент добавляют с целью поглощения кислоты, а не с целью цементации. С этой целью добавление металлического реагента сочетается с добавлением окислителя: в таких условиях металлический цемент не образуется. При повышении водородного показателя pH нерастворимые гидроксиды определенных металлов, в частности Fe и Cu, выпадают в осадок; другие металлы, такие как Ni и/или Co, остаются, по меньшей мере частично, в растворе.

Это не похоже на традиционные операции нейтрализации и гидролиза, при которых используются едкие соединения, такие как гидроксиды Na, K, Mg, Ca, Li или аммиака, что приводит к появлению дополнительных примесей в растворе.

Настоящий процесс поддается оптимизации путем выбора металлического

реагента с содержанием элементов Ni и/или Co, которые растворяются, по меньшей мере частично, и, таким образом, повышают ценность раствора.

Оптимизированный процесс позволяет максимально эффективно использовать кислоту, остающуюся после выщелачивания, и кислоту, образующуюся в результате реакций осаждения Cu и Fe. Кислоту действительно эффективно применяют для растворения дополнительного количества Ni и/или Co, присутствующих в металлическом реагенте. Нейтрализующий реагент не требуется, и добавление такого реагента не приводит к разбавлению.

Применение предложенной операции гидролиза в окислительных условиях с использованием металлических реагентов или металлических сплавов, содержащих Ni и/или Co в качестве реагента для нейтрализации кислот с целью удаления Fe и Cu из выщелачивающих растворов, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными процессами удаления Fe и/или Cu, основанными на гидролизе.

Традиционные процессы гидролиза для удаления Fe также имеют недостаток, заключающийся во введении дополнительных элементов, которые еще не присутствуют в выщелачивающем растворе. Часто эти элементы вводят в виде едких соединений для нейтрализации. Однако также возможно, что такие нежелательные или даже мешающие соединения вводятся применяемыми окисляющими реагентами, например, хлоридами при использовании хлора в качестве окисляющего реагента в сульфатном растворе или сульфатами при использовании персульфатных солей в качестве окисляющего реагента в хлоридном растворе. Введение любых таких элементов часто требует проведения в дальнейшем дополнительных операций по очистке для предотвращения их попадания в конечный продукт. В противном случае это может быть особенно невыгодно, например, при использовании аккумуляторных батарей, которым требуется весьма высокий уровень чистоты. Такие операции увеличивают стоимость и сложность всей технологии переработки. Другим недостатком является то, что эти элементы увеличивают общую концентрацию ионов в растворе.

Следовательно, во избежание перенасыщения и нежелательного осаждения твердых солевых продуктов при таких операциях, общая концентрация металлов в выщелачивающем растворе должна быть ограничена, или такой раствор должен быть разбавлен, что увеличивает объемный поток и снижает производительность данной установки. Дополнительным недостатком является то, что чистый расход реагентов на нейтрализацию эквивалентен количеству Cu и Fe, подлежащих удалению. Следовательно, расход реагентов в традиционных процессах гидролиза для удаления Fe всегда сопровождается большими затратами.

С другой стороны, в конфигурации технологической схемы, направленной на превращение неочищенного сырьевого материала, содержащего Ni и/или Co, в конечные продукты высокой чистоты, применение металлических реагентов, содержащих Ni и/или Co и, при необходимости, также Mn, будет благоприятно способствовать увеличению чистой производительности за счет введения дополнительно Co, Ni и/или Mn, которые в конечном итоге попадают в конечный продукт. Следовательно, в типичных схемах очистки Co и Ni в соответствии с настоящим изобретением применение Co или Ni в качестве реагента для нейтрализации представляет особый интерес, поскольку это не только позволяет избежать попадания дополнительных примесей, но и увеличивает общий выход ценных металлов высокой степени очистки. В таком сочетании как сырье, подаваемое на предварительную операцию выщелачивания, так и металл или сплав, применяемые для нейтрализации в процессе гидролиза, могут быть аналогичными или даже одинаковыми.

Таким образом, целью настоящего изобретения является разработка способа селективного осаждения Cu и Fe из раствора, содержащего Ni и/или Co, при котором металлический реагент, такой как сплав, используется в окислительных условиях.

Согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения способ удаления Cu и Fe из кислотного водного раствора, также содержащего один или несколько из Ni и Co, включает этапы:

- добавление металлического реагента, содержащего один или несколько из Ni и Co, в упомянутый кислотный раствор в окислительных условиях, тем самым нейтрализуя упомянутый кислотный раствор и образуя осадок, содержащий Cu и Fe, в котором по меньшей мере часть Cu и Fe находится в форме гидроксида; и,

- отделение осадка Cu и Fe от упомянутого раствора, с получением раствора, обедненного по Cu и Fe.

Под "кислотным водным раствором" подразумевается раствор, в котором присутствует по меньшей мере некоторое количество свободной кислоты, которое, например, измерено титрованием.

Обычно поступающий раствор имеет водородный показатель pH ниже 2, в то время как нейтрализованный в процессе раствор предпочтительно должен иметь показатель pH выше 2. В частности, в среде H_2SO_4 поступающий раствор типично будет иметь показатель pH менее чем 3,5, а более предпочтительно – менее чем 3. Обработанный нейтрализованный раствор предпочтительно должен иметь показатель pH выше 3,5, более предпочтительно – выше 4,0, и еще более предпочтительно – выше 4,5. В частности, в среде HCl поступающий раствор типично будет иметь показатель pH менее чем 2,0, а

более предпочтительно – менее чем 1,5. Обработанный нейтрализованный раствор предпочтительно должен иметь показатель рН выше 2,0, более предпочтительно – выше 2,2, еще более предпочтительно – выше 2,5, и наиболее предпочтительно – выше 3,0. Чем выше показатель рН выходящего потока, тем ниже будет остаточная концентрация Fe и Cu. Тем не менее, предпочтительным является значение показателя рН менее чем 7.

Окислительные условия необходимы для образования ионов трехвалентного железа и для того, чтобы способствовать растворению металлического реагента при расходе свободной кислоты, эффективно нейтрализующей раствор. Нейтрализация важна для обеспечения осаждения соединений трехвалентного железа, а также двухвалентной и одновалентной меди, растворимость которых снижается с повышением водородного показателя рН.

Под "металлическим реагентом" подразумевается материал, в котором основная масса элементов присутствует в нулевой степени окисления. Кроме металлического Ni, Co и Mn, могут присутствовать и другие металлические элементы, в частности Cu и Fe. Металлический реагент предпочтительно содержит не менее 25% (мас.) от общего количества Co и Ni.

С другой стороны, штейны или шлаки, в которых основная масса металлов присутствует в окисленном состоянии и химически связана, например, с серой или кислородом, согласно настоящему изобретению не считаются пригодными "металлическими реагентами".

Помимо Co и Ni, Mn также может предпочтительно присутствовать в кислотном водном растворе. Mn действительно часто встречается вместе с Ni и Co, в частности, при работе с материалами, связанными с переработкой аккумуляторных батарей ("NMC-аккумуляторные батареи").

В отличие от классической цементации, в этом процессе образуется осадок, содержащий окисленные соединения металлов, в частности гидроксиды с содержанием, например, Cu^{2+} и Fe^{3+} . Под "гидроксидами" подразумеваются соединения, содержащие одну или несколько групп OH. Таким образом, это могут быть чистые гидроксиды, оксигидроксиды или более сложные соединения, например, основные сульфаты или основные хлориды.

Под "обеднением по Cu и Fe" подразумевается раствор с пониженным содержанием Cu и Fe по сравнению с упомянутым кислотным водным раствором, т.е. предпочтительно содержащий менее чем 50% Cu и менее чем 50% Fe, присутствующих в упомянутом кислотном водном растворе. Как альтернатива, это может означать растворы с содержанием любого из Cu и Fe менее чем 10 г/л, предпочтительно менее чем 6 г/л,

более предпочтительно менее чем 1 г/л, еще более предпочтительно менее чем 500 мг/л, и наиболее предпочтительно менее чем 100 мг/л. Растворы с более высокой концентрацией являются более пригодными для процесса получения чистого продукта Cu, а более предпочтительные или наиболее предпочтительно менее концентрированные растворы все являются более пригодными для последующей обработки, например, путем экстракции растворителем.

Выделение осадка Cu и Fe из раствора может быть осуществлено, например, с использованием декантации, фильтрации или центрифугирования.

В другом варианте исполнения кислотный водный раствор содержит HCl или H₂SO₄.

Тем не менее, пригодными также могут быть HNO₃ или другие неорганические кислоты.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, металлическим реагентом является металлический сплав.

Под "сплавом" понимается смесь металлов, сохраняющая характеристики металлов. Халькогениды металлов, такие как штейн или шлаки, сплавами не считаются.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, металлический реагент, содержащий один или несколько из Ni и Co, по сути не содержит серы.

Сырье, содержащее серу, например, соединения, известные как "штейны", образующиеся при плавке, или сульфиды, осаждаемые гидрометаллургическим способом, зачастую не являются предпочтительными, независимо от того, будут ли они введены в процесс с использованием твердого исходного материала и кислотного выщелачивания или с использованием металлического реагента, используемого в процессе гидролиза.

Сера в таком сырье ограничивает эффективность и применимость описанного процесса, поскольку она может окисляться до сульфата в окислительных условиях, которые необходимы для заявляемого процесса. При таком окислении серы расходуется окисляющий реагент, вводимый для окисления железа, при этом не будет расходоваться свободная кислота для повышения водородного показателя pH раствора. Для компенсации этого необходимо добавить, например, больше нейтрализующего агента, который не требуется в заявляемом процессе.

Другим потенциальным недостатком является то, что окисление серы приводит к образованию сульфатов в растворах, где это нежелательно, например, при очистке хлоридных растворов.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем

любому из предыдущих, упомянутый металлический реагент присутствует в виде металлического порошка. Использование порошка повышает реакционную способность реагента, что является преимуществом, поскольку улучшает кинетику реакций.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, упомянутый металлический порошок имеет гранулометрический состав с эквивалентным диаметром частиц d_{90} менее 500 мкм или при котором частицы имеют средний эквивалентный диаметр частиц d_{50} менее 200 мкм. Это позволяет улучшить суспензию порошка и проводить процесс в обычных реакторах с перемешиванием.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, условия окисления достигаются добавлением перекиси водорода H_2O_2 и/или O_2 -содержащего газа. O_2 -содержащий газ может, например, представлять собой воздух, обогащенный воздух или чистый газообразный O_2 . Воздух обладает более низким потенциалом, и, следовательно, требуется больший объем. В некоторых случаях такой объем воздуха может быть даже недостатком, поскольку приводит к охлаждению. Чистый кислород обладает большей окислительной способностью, и поэтому требуется меньший объем. Перекись очень сильнодействующая, поэтому более эффективна в расчете на моль, но она дороже, чем вышеупомянутые альтернативные варианты. Также может быть применяться введение хлора, например, в виде газообразного Cl_2 , в частности, когда кислотный водный раствор основан на HCl .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, способ осуществляют при атмосферном/окружающем давлении. Это является общим преимуществом, поскольку для эффективного прохождения процессов не требуется повышенного давления или очень высоких температур (как, например, в некоторых установках для автоклавирования). Тем не менее, использование автоклава, например, при давлении 15 бар (1,5 МПа) и температуре $180^\circ C$, остается возможным альтернативным вариантом.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, на упомянутом этапе добавления металлического реагента упомянутый раствор после нейтрализации имеет показатель pH выше 2,0 при условии, что упомянутый кислотный водный раствор содержит HCl , или показатель pH выше 3,5 при условии, что кислотный водный раствор содержит H_2SO_4 . Выбор способа обработки в среде HCl или в среде H_2SO_4 может быть предпочтительно адаптирован, например, к типу металлического реагента и/или окислителя, используемого в процессе.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем

любому из предыдущих, упомянутый металлический реагент добавляют в упомянутый кислотный раствор в стехиометрическом избытке по отношению к общему количеству свободной кислоты в упомянутом растворе и упомянутой кислоты, образующейся в реакциях осаждения.

Стехиометрическое количество упомянутого нейтрализующего металлического реагента можно оценить по составу упомянутого раствора и упомянутого металлического реагента, принимая во внимание приведенные ниже схемы реакций. Кислотный баланс может быть оценен с учетом следующего:

1. Исходный раствор, как правило, содержит свободную кислоту.

2. В реакциях осаждения обычно образуется кислота в соответствии с приведенными ниже примерами формул, предполагающими присутствие растворенных Cu^{2+} и Fe^{3+} в сернокислой среде:



При гидролизе других элементов, таких как Al, может образовываться дополнительная кислота в соответствии с реакциями, подобными реакциям с Cu и Fe. Эта дополнительная кислота должна быть нейтрализована упомянутым металлическим реагентом.

3. В реакциях растворения обычно используется кислота.

Предположим, что металлический реагент на основе M представляет собой один или несколько двухвалентных металлов, таких как Ni или Co, с O_2 в качестве окислителя в сернокислой среде:



Для достижения заданного показателя pH более чем 2 в среде HCl и, соответственно, более чем 3,5 в среде H_2SO_4 , по сути необходимо нейтрализовать всю свободную кислоту, т.е. кислоту, присутствующую в исходном растворе (1), и кислоту, образованную в результате реакций осаждения (2), поглотить кислотой, необходимой для реакций растворения (3).

Когда составы известны с достаточной степенью точности, можно спрогнозировать кислотный баланс. В других ситуациях специалист непосредственно полагается на измерение водородного показателя pH для определения стехиометрического количества металлического реагента.

Добавление упомянутого металлического реагента сверх стехиометрии рассматривается как избыток. Такой избыток реагента может быть полезен для глобального процесса. Избыток реагента попадет в осадок вместе с Fe и Cu. Верхний

предел избытка не является критичным: непрореагировавший металлический реагент остается нерастворенным, и это не повлияет на чистоту раствора, обедненного по Cu и Fe.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, осадок, содержащий Cu и Fe, также содержит непрореагировавший металлический реагент.

При введении избытка металлического реагента по окончании процесса все еще может присутствовать остаточная фракция непрореагировавшего металлического реагента вместе с осажденной фракцией гидроксида. Непрореагировавший металлический реагент может быть отделен от раствора. Это может быть выполнено вместе с осадками гидроксида за одну операцию, например, путем фильтрации или декантации. Как альтернатива, это также может быть сделано в рамках отдельной операции разделения твердых частиц и жидкости. В этом случае непрореагировавшая металлическая фракция и фракция гидроксида могут быть отделены на основе разницы в их удельном весе, например, путем селективной декантации или центрифугирования. Как альтернатива, они могут быть отделены выборочно на основе различных магнитных свойств. Поскольку состав и свойства непрореагировавшего металлического реагента и осажденных гидроксидов могут быть различными, отделение обеих фракций выгодно позволяет использовать даже различные варианты последующей обработки для каждой фракции.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, упомянутый кислотный водный раствор получают путем выполнения этапов кислотного выщелачивания твердого исходного материала, содержащего Cu, Fe и по меньшей мере один из Ni и Co. Факультативно за этим может последовать этап частичного удаления Cu и/или Fe.

Этап выщелачивания может быть выполнен при температуре 50°C и выше. Также пригодно автоклавное выщелачивание. При выщелачивании с использованием H₂SO₄ на этапе кислотного выщелачивания преимущественно получают кислотный раствор с водородным показателем pH менее чем 3,5. При выщелачивании с использованием HCl на этапе кислотного выщелачивания преимущественно получают кислотный раствор с водородным показателем pH менее чем 2.

Этапом выщелачивания может быть окисление с использованием, например, H₂O₂ и/или O₂-содержащего газа. Также могут быть использованы ионы трехвалентного железа. Это облегчит окисление металлических частиц до их растворимой ионной формы. Условия окисления не требуются, когда металлы в твердом исходном материале уже находятся в окисленной форме. Факультативное частичное удаление Cu может быть выполнено, например, путем осаждения сульфидов, цементации, электролиза, ионного

обмена или экстракции растворителем, обеспечивая удаление основной массы Cu. Затем выполняют удаление оставшейся/остаточной Cu в соответствии с первым вариантом исполнения, как описано выше.

Факультативное частичное удаление Fe может быть выполнено, например, с использованием ионного обмена, экстракции растворителем или отдельной операции гидролиза. Затем эту операцию преимущественно проводят в окислительных условиях с использованием нейтрализующих реагентов, которые не вносят дополнительных примесей в раствор. Примерами таких реагентов являются NiCO_3 и Co(OH)_2 .

Как альтернатива, частичное удаление Fe может быть выполнено уже во время выщелачивания путем растворения только части Fe в исходном материале и оставления другой части в выщелоченном осадке. Это можно выполнять путем контроля подачи кислоты для выщелачивания: добавление кислоты в количестве, меньшем стехиометрического по сравнению с исходным материалом, позволяет другим элементам первыми вступить в реакцию с кислотой. Затем эти элементы будут передаваться в раствор, предпочтительно по сравнению с Fe. Это касается Ni, Co, Mn и Cu. Этому способствует создание окислительных условий в ходе выщелачивания, для обеспечения образования соединений трехвалентного железа, которые обладают меньшей растворимостью по сравнению с соединениями двухвалентного железа.

Первым способом контроля подачи кислоты является предварительный расчет количества кислоты, которое расходуется на другие элементы. Для этого требуется хорошее знание состава исходного материала. Остается некоторая неопределенность, которая может привести к передозировке кислоты, что приводит к нежелательному растворению Fe, или к недостаточной дозировке кислоты, что приводит к снижению выхода растворения других элементов.

Вторым способом контроля подачи кислоты является контроль водородного показателя pH. Это возможно, когда исходный материал быстро растворяется при очень низкой кислотности и/или когда кислота подается с низкой скоростью, так что подача кислоты отстает от ее расхода. Таким образом, система всегда близка к равновесию, и избыток кислоты не поступает. При выщелачивании с применением H_2SO_4 для обеспечения селективности по отношению к Fe было соблюдено значение водородного показателя pH от 1,5 до 3. При использовании HCl соблюдается значение показателя pH от 0,5 до 2 для обеспечения селективности по отношению к Fe. Недостатком этого подхода является то, что общая продолжительность выщелачивания может стать длительной, поскольку скорость выщелачивания обычно низкая при низкой кислотности.

Третьим способом контроля подачи кислоты является использование разных

этапов. На первом этапе подают первое количество кислоты, причем упомянутое первое количество является гипостехиометрическим по отношению к общему количеству металлов (исключая Fe), содержащихся в упомянутом твердом исходном материале. На втором этапе обеспечивается достижение возможности равновесия реакции. В конце этого этапа практически вся Fe окисляется до ионов трехвалентного железа и переходит в твердую фракцию вместе с частью других элементов. Эта часть зависит от дефицита кислоты, которая не поступает на первом этапе. При использовании H_2SO_4 в конце второго этапа показатель pH, как правило, превышает 2,5, предпочтительно выше 3. При использовании HCl в конце второго этапа показатель pH, как правило, превышает 1, предпочтительно выше 2. На третьем этапе за счет регулирования показателя pH подается дополнительное количество кислоты. Во избежание переизбытка кислоты эта подача осуществляется с достаточно низкой скоростью. Третий этап завершается, когда обеспечивается заданный уровень показателя pH без дополнительной подачи кислоты. При выщелачивании с использованием H_2SO_4 целевой уровень показателя pH составляет от 1 до 3. При использовании HCl заданное значение показателя pH составляет от 0,5 до 2. Более высокий уровень показателя pH соответствует меньшему количеству остаточного Fe в растворе.

Такое "трехэтапное выщелачивание" – добавление первого количества кислоты, достижение равновесия, добавление второго количества кислоты – имеет явные преимущества:

- сокращение необходимого общего времени процесса;
- гибкость в использовании металлических реагентов, состав которых точно на 100% не известен; и
- предотвращение избыточной подачи кислоты, что может снизить эффективность процесса,

путем точного контроля только второго добавления кислоты, тогда как первое (массовое) добавление кислоты может быть выполнено довольно быстро и считается относительно некритичным из-за высокой селективности и эффективности процесса.

В другом варианте исполнения твердый исходный материал по сути не содержит серы. Это особенно важно при выщелачивании в HCl во избежание введения серы в качестве примеси.

В другом варианте исполнения осадок Cu и Fe по меньшей мере частично возвращают на упомянутый этап кислотного выщелачивания твердого исходного материала. В этом варианте исполнения реализуется вышеупомянутое восстановление нерастворенного избытка нейтрализующего агента. Кроме того, осуществляется

восстановление потенциально совместно осажденного Ni и/или Co. Благодаря добавлению этого "контура переработки" потери потенциально ценных металлов минимизируются.

В качестве альтернативы кислотному выщелачиванию осадок, который служит ценным исходным материалом, может быть переработан в процессе пирометаллургической плавки.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения металлический реагент и твердый исходный материал имеют по сути одинаковый состав. Использование одного и того же материала на этапе кислотного выщелачивания и в процессе гидролиза представляет особый интерес с точки зрения логистики, поскольку, например, больше не требуется отдельной покупки, хранения или предварительной обработки. Кроме того, такое сочетание ограничивает или даже позволяет избежать введения дополнительных примесей в ходе процесса и благоприятным образом способствует получению металлов высокой чистоты в результате представленного процесса.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения твердый исходный материал входит в состав аккумуляторных батарей, лома аккумуляторных батарей и/или в продукты их переработки. Этот процесс подходит для восстановления металлов из аккумуляторных батарей, в частности, из литий-ионных аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы, а также из любых производственных отходов, образующихся при производстве этих аккумуляторных батарей.

Ниже приведены примеры для дополнительной иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения.

Пример 1

Переработке подвергается смешанный гидроксидный продукт, являющийся промежуточным продуктом первичной добычи Co. Данный продукт содержит 62% влаги и, по расчетам, имеет следующий состав в пересчете на сухое вещество.

Элемент	% (мас.)
Co	42%
Ni	2,3%
Mn	7,7%
Mg	8,5%
Fe	2,7%
Cu	1,3%

600 г влажного продукта помещали в химический стакан с 1 л воды, и перемешивали до получения суспензии. Полученную суспензию нагревали до 70°C. Регистрируемое значение водородного показателя pH массы превышает 7. Разбавленную серную кислоту (500 г/л H₂SO₄) закачивали в химический стакан так, чтобы установить

значение водородного показателя рН около 2, и поддерживать его до растворения твердых частиц. Когда кислота больше не расходовалась для поддержания целевого значения показателя рН, массу охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получили 1,9 л выщелачивающего раствора, состав которого приведен ниже. Титрование показало концентрацию свободной кислоты H₂SO₄ в 14,7 г/л. Твердая фракция все еще содержала некоторое количество Ni, Co и Mn, что указывает на то, что исходный материал не полностью растворился в существующих условиях выщелачивания.

Элемент	Состав, г/л
Co	36,8
Ni	2,1
Mn	1,1
Mg	9,8
Fe	2,8
Cu	1,4

Выщелачивающий раствор нагревали в химическом стакане до 80°C. Газообразный кислород вводили в раствор через погружную трубку со скоростью 100 л/ч при интенсивном перемешивании, чтобы обеспечить хорошее диспергирование кислорода и полное суспендирование твердых частиц. Затем добавляли 85 г сухого распыленного сплава NiCoMnCuFe. Этот сплав имеет следующий состав:

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	20
Ni	46
Mn	8
Mg	<0,1
Fe	6
Cu	23

Гранулометрический состав сплава характеризуется величиной d₅₀, равной 110 мкм, и величиной d₉₀, равной 280 мкм. Условия в химическом стакане поддерживали в течение 13 ч для обеспечения осаждения Fe и Cu. Никакие реагенты не добавляли, за исключением деминерализованной воды для компенсации потери объема в результате испарения. В течение этих 13 ч контролировали уровень показателя рН, и наблюдали увеличение исходного значения от 2 до 5,1. Затем суспензию охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получали 1,8 л раствора, состав которого приведен ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	42
Ni	10

Элемент	Состав, г/л
Mn	3,9
Mg	10
Fe	<0,001
Cu	0,023

После промывки твердой фракции с использованием 2 л деминерализованной воды получали 287 г влажного осадка. Измеренное содержание влаги составляло 53%, а состав сухой фракции измеряли, как показано ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	9
Ni	18
Mn	1
Mg	< 0,1
Fe	8
Cu	16

Этот пример показывает способ удаления практически всего железа и основной массы меди путем гидролиза с использованием сплава NiCoMnCuFe из раствора, полученного после выщелачивания первичного сырья на основе Co. Это обеспечивает проведение дальнейшей обработки раствора, например, путем экстракции растворителем, для отделения кобальта от никеля. Твердая фракция, получаемая в операции гидролиза, обогащается по Cu и Fe, при этом сохраняя содержание соответствующего количества Ni и Co. Для извлечения этого остаточного количества Ni, Co и/или Cu могут быть применены дополнительные процессы.

Этот пример показывает, что из исходного раствора удаляется 99,97% Fe и 98% Cu, присутствующих в нем.

Пример 2

Обработке подвергали сплав, содержащий CoNiMnFeCu. Этот сплав получали путем плавления аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы с последующим распылением на порошкообразную фракцию с гранулометрическим составом частиц размером D50 менее 162 мкм и D90 менее 361 мкм. Состав этого сухого сплава приведен ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	41
Ni	7,8
Mn	2,2
Fe	23
Cu	21
Ca	<0,1
Cr	0,590

6110 г этого материала помещали в реактор объемом 50 л, содержащий 36 л деминерализованной воды. Для суспендирования сплава и распределения газообразного кислорода, подаваемого в реактор с помощью погружной трубы со скоростью 600 л/ч, применяли интенсивное перемешивание. Реактор нагревали до 60°C. В течение следующих 4 ч в реактор закачивали 8300 г раствора, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄, при постоянной скорости потока 2075 г/ч. Это составляло около 90% от стехиометрического количества, необходимого для растворения Co, Ni, Mn и Cu в сплаве. Во время добавления водородный показатель pH снижался с 5,6 до 1,2. После этого расход кислорода снижали до 300 л/ч, а температуру в реакторе повышали до 80°C. Эти условия поддерживали еще в течение 8 ч, после чего показатель pH повышали до 3,6. Затем снова подавали раствор, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄, с использованием регулятора pH и предельной скорости дозирования 500 мл/ч. Целевой уровень pH установлен на уровне 2,7. Через 3 ч достигалось это значение показателя pH, и кислота практически больше не расходовалась. На этом этапе добавляют еще 877 г раствора, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄. К этому моменту большая часть Ni, Co, Mn и Cu растворилась, а основная часть Fe выпала в осадок. В течение всего процесса добавляли воду для компенсации потери объема в результате испарения и поддержания общего объема около 40 л. Реактор охлаждали до 40°C, а реакционную смесь фильтровали с использованием вакуумного фильтра. После фильтрации получали 37 л выщелачивающего раствора с измеренным составом, приведенным ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	62
Ni	12
Mn	3,2
Fe	1,5
Cu	29
Ca	0,053
Cr	0,018

Состав твердого остатка после сушки измеряли, как показано ниже.

Элемент	Состав, % (мас.) в пересчете на сухое вещество
Co	6,3
Ni	1,0
Mn	0,5
Cu	6,6
Fe	43

На следующем этапе выщелачивающий раствор подвергали операции электролиза меди, при которой концентрация Cu в растворе снижалась до 5,4 г/л, что означает, что 23,6 г/л Cu осаждалось на катоде и извлекалось из раствора. При этой операции в растворе

также образовывалось стехиометрическое количество свободной кислоты. После операции электролиза путем титрования измеряли концентрацию свободной кислоты H_2SO_4 , составляющей 38 г/л. Полный состав после электролиза приведен ниже. Следует отметить, что незначительные отклонения в концентрациях других элементов, кроме Cu, могут быть объяснены ограниченной точностью аналитических методов, незначительными потерями объема при испарении и возможным выпадением осадков в ходе электролиза.

Элемент	Состав, г/л
Co	61
Ni	12
Mn	2,8
Fe	1,6
Cu	5,4
Ca	0,040
Cr	0,018

30 л раствора, полученного в результате электролиза, помещали в реактор объемом 50 л, и нагревали до 80°C с подачей газообразного кислорода в реактор с использованием погружной трубы со скоростью 600 л/ч. Применяли интенсивное перемешивание. Вводили 5726 г того же сплава CoNiMnFeCu, который ранее также использовался в качестве исходного материала на этапе выщелачивания в данном примере. Реактор в этом состоянии поддерживали в течение 16 ч, одновременно добавляя воду для компенсации потерь объема в результате испарения. По истечении этого времени расходовалась почти вся свободная кислота, и, вследствие этого, показатель pH повышался до значения 5,0. Затем массу охлаждали до комнатной температуры. Перемешивание и подачу кислорода прекращали для отделения жидкой и твердой фракций посредством декантации. Через 24 ч 20 л перелитой жидкости удаляли из реактора, и фильтровали для удаления остаточных следов твердых частиц. Состав жидкости приведен ниже. В реакторе оставались около 10 л слива осадка, содержащего большую часть твердых частиц, а также оставшаяся часть выщелачивающего раствора.

Элемент	Состав, г/л
Co	83
Ni	14
Mn	5,8
Fe	0,001
Cu	0,035
Ca	0,069
Cr	<0,001

Этот пример показывает, как обогащенный Co сплав CoNiMnFeCu, полученный при плавке аккумуляторных батарей, может быть преобразован в очищенный сульфатный

раствор, содержащий Co, Ni и Mn. Это достигается путем применения сочетания операций удаления основной массы как Fe, так и Cu, и применения операции гидролиза для удаления остаточной Cu и Fe в соответствии с настоящим изобретением.

В процессе выщелачивания происходит удаление основной массы Fe путем ограничения количества вводимой кислоты, что приводит к низкой концентрации свободной кислоты в конце процесса выщелачивания. В этих условиях Ni, Co, Mn и Cu имеют тенденцию к преимущественному растворению по сравнению с Fe, что позволяет отделять большую часть Fe из исходного материала от остатка выщелачивания. Оставляя некоторое количество остаточного Fe в растворе после выщелачивания, можно достичь хорошей селективности и ограничить загрязнение осадка выщелачивания Ni и Co.

Массовое удаление Cu осуществляли методом электролиза, что позволяло получать катоды высокой чистоты практически без потерь по Ni и Co. Поскольку выход по току и качество медных катодов сильно снижаются при более низких концентрациях Cu, электролиз не подходит для полного обеднения по Cu.

Остаточные количества Cu и Fe удаляли с использованием предлагаемой операции гидролиза с использованием самого сплава CoNiMnFeCu в качестве реагента в сочетании с газообразным кислородом в качестве окислителя. В этой схеме в качестве реагентов, помимо исходного материала, используются только серная кислота и кислород, что позволяет по существу избежать попадания примесей.

Пример 3

Перерабатывали остаточную фракцию, оставшуюся после предыдущей операции гидролиза. Это показано на примере фракции слива осадка из примера 2, которая остается в реакторе после операции гидролиза. Это сочетание раствора и твердых частиц. На основании анализа, приведенного в примере 2, содержание металла в данной фракции определили, как показано ниже.

Элемент	Масса, г
Co	2518
Ni	527
Mn	94
Fe	1365
Cu	1364

Эта фракция представляла собой исходный материал для новой операции, и подвергалась выщелачиванию в том же реакторе. Для этого добавляли 25 л деминерализованной воды с перемешиванием для суспендирования сплава и распределения газообразного кислорода, подаваемого в реактор с использованием погружной трубы со скоростью 600 л/ч. Реактор нагревали до 80°C. В течение следующих

16 ч водородный показатель рН массы снижали до 2,7 путем закачивания в реактор раствора, содержащего 78% (мас.) H_2SO_4 . Это выполняли с максимальной скоростью 0,5 л/ч. Для компенсации потерь объема в результате испарения добавляли деминерализованную воду, поддерживая общий объем около 40 л. Через 16 ч большая часть Ni, Co, Mn, Cu и небольшая часть Fe растворялась. Реактор охлаждали до 40°C, и реакцию смесь фильтровали с использованием вакуумного фильтра. После фильтрации получили около 38 л выщелачивающего раствора с измеренным составом, приведенным ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	62
Ni	13
Mn	2,0
Fe	1,4
Cu	32

На следующем этапе часть Cu удаляли путем цементации. Для этого выщелачивающий раствор нагревали в реакторе до 90°C, и хорошо перемешивали. Поток азота в верхнюю часть реактора позволял избежать попадания кислорода в ванну. Порошок металлического никеля добавляли небольшими порциями, с промежуточным отбором проб и измерением концентрации Cu. Водородный показатель рН стабилизировали на уровне 2,0 путем закачивания раствора, содержащего 78% (мас.) H_2SO_4 . Визуально наблюдали, что на поверхности порошка Ni цементируется слой металлической Cu. Порошок Ni добавляли до достижения остаточной концентрации Cu, составляющей 14 г/л. Это уравнивали увеличением концентрации Ni. Состав раствора измерили еще раз, как представлено ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	60
Ni	28
Mn	2,1
Fe	1,4
Cu	14

В химический стакан наливали 2 л раствора, полученного после операции цементации. Газообразный кислород вводили в раствор через погружную трубку со скоростью 100 л/ч при интенсивном перемешивании для обеспечения хорошей рассредоточения кислорода и полного суспендирования твердых частиц. Добавляли 200 г сухого распыленного сплава NiCoCuFe, обогащенного Ni. Этот сплав имеет состав, приведенный ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Cu	22
Fe	1
Co	21
Ni	56

Гранулометрический состав сплава характеризуется величиной d_{50} , равной 143 мкм, и величиной d_{90} , равной 296 мкм. Условия в химическом стакане поддерживали в течение 8 ч для обеспечения осаждения Fe и Cu. Никакие реагенты не добавляли, за исключением деминерализованной воды для компенсации потери объема в результате испарения. В течение этих 8 ч контролировали уровень показателя pH в химическом стакане, и наблюдали увеличение исходного значения от 2,0 до 5,2. Затем массу охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получили 1,7 л раствора. Состав измеряли, как приведено ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	66
Ni	35
Mn	2,0
Fe	<0,001
Cu	0,01

В этом примере показан способ переработки остатка твердых частиц и раствора из предыдущего примера, позволяющий извлекать Ni, Co и Mn в виде смешанного сульфатного раствора без содержания Fe и с очень низкой концентрацией остаточной Cu. В этом случае большую часть Cu в исходном материале избирательно удаляли путем цементации с использованием порошка Ni. Остаток Cu и все Fe затем удаляли в ходе предлагаемой операции гидролиза с использованием сплава NiCoCuFe, обогащенного Ni.

Пример 4

Обработке подвергали влажный неочищенный смешанный осадок гидроксида FeCuNi. Содержание влаги определено на уровне 63%, а содержание металла в осадке в пересчете на сухое вещество представлено ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Cu	20
Fe	24
Ni	9

400 г влажного осадка помещали в химический стакан с 1,5 л воды и 250 мл раствора, содержащего 36% (мас.) соляной кислоты. В ходе перемешивания эту массу нагревали до 70°C в течение 3 ч с добавлением деминерализованной воды для компенсации потери объема в результате испарения при сохранении общего объема на уровне 2 л. На этом этапе визуально все твердые частицы растворяются, и выщелачивание

завершается. Брали пробу, и измеряли состав жидкости. Состав приведен ниже.

Элемент	Состав, г/л
Ni	6
Fe	17
Cu	15

На следующем этапе Fe и основная масса Cu удаляли из этого раствора путем гидролиза с применением гранулированного ферроникелевого сплава. Эти сухие гранулы имели форму, близкую к сферической, и диаметр в пределах 1-4 мм. Состав приведен ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	1,2
Cu	<0,1
Fe	73
Ni	25

В стеклянный стакан, содержащий выщелачивающий раствор, добавляли 308 г гранул ферроникеля. Кислород подавали со скоростью 75 л/ч. Перемешивание выполняли с использованием турбинной лопастной мешалки со скоростью 500 об/мин с обеспечением хорошей гомогенизации жидкости и хорошего распределения кислорода, избегая при этом образования суспензии в гранулах. Температуру раствора повышали до 85°C. Эти условия поддерживали в течение 12 ч с добавлением деминерализованной воды для компенсации потерь объема в результате испарения. По истечении этого периода водородный показатель pH раствора повысился с уровня ниже 0 до значения 2,9. Большая часть гранул растворялась, а в химическом стакане образовывалась взвешенная мелочь твердых частиц. Суспензию затем охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получили 1,2 л раствора, состав которого приведен ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	2,6
Cu	3,2
Fe	0,01
Ni	57

На этом примере показана возможность применения представленной операции гидролиза в растворе на основе хлорида. В этом случае обработке подвергали смешанную шихту гидроксида. После выщелачивания исходного материала большая часть Cu и почти все Fe удаляли из выщелачивающего раствора путем нейтрализации с применением ферроникелевого сплава. В ходе этой операции часть Co и Ni, содержащихся в металлическом ферроникеле, растворялась, по сути замещая Cu и Fe в выщелачивающем растворе. Таким образом, поддерживали общее количество металлов в растворе и

предотвращали разбавление.

Пример 5

181 г кристаллов $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 311 г кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 16 г кристаллов $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 58 г кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 10 г кристаллов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавляли к 1,60 л деминерализованной воды в 3-литровый химический стакан. Химический стакан оснащен холодильником орошения во избежание потери объема в результате испарения. Также добавляли 10 г концентрированной кислоты H_2SO_4 (98% раствор). Смесь нагревали до 80°C при перемешивании турбинной мешалкой со скоростью 700 об/мин. Через 1 ч материалы растворились, и получили выщелачивающий раствор следующего состава.

Элемент	Состав, г/л
Co	29
Ni	50
Mn	3
Cu	10
Fe	1,5

Водородный показатель pH раствора составил 2,6. На следующем этапе этот раствор подвергли операции гидролиза с использованием промышленного порошка металлического Ni. Этот порошок содержит более 99,9% чистого Ni и имеет гранулометрический состав частиц D50 размером 107 мкм. 114 г этого порошка добавляли в химический стакан, выдерживаемый при 80°C , и перемешивали со скоростью 700 об/мин в течение в общей сложности 50 ч. Окисление осуществляли путем добавления перекиси водорода (промышленный 35% раствор). Добавление перекиси водорода контролировали восстановительно-окислительным потенциалом раствора, поддерживаемым на уровне выше 400 мВ по отношению к электроду сравнения Ag/AgCl. В общей сложности добавили 356 г раствора перекиси водорода.

Через 4 ч состав раствора измерили. Концентрация Fe снизилась до <10 мг/л, Cu – до 4,0 г/л. Через 25 ч содержание Fe оставалось ниже 10 мг/л, а Cu снизилось до 3,4 г/л. Через 50 ч содержание Fe составило 3 мг/л, а содержание Cu снизилось до 1,8 г/л. Водородный показатель pH раствора составил 4,1. Содержимое химического стакана фильтровали, а остаток высушивали в течение 16 ч при 105°C . После сушки извлекали 128 г сухого вещества, состав которого приведен ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Ni	69
Cu	14
Fe	2,5
Co	<0,1
Mn	<0,1

В этом случае в ходе гидролиза металлический реагент, целиком состоящий из Ni, не вводит Cu и Fe. Следовательно, эффективность удаления Cu и Fe из раствора может быть рассчитана как отношение количества Cu и Fe в остатке к количеству Cu и Fe в поступающем неочищенном растворе. Для Cu это отношение составляло 80%, а для Fe – 99,8%.

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Изобретение имеет отношение к гидрометаллургии и описывает процесс очистки кислотного раствора, содержащего различные металлы, путем окислительного гидролиза с металлическими реагентами.

Многие сырьевые материалы и полуфабрикаты, содержащие кобальт и никель, также содержат большое количество железа и меди, попадающие в выщелачивающие растворы после растворения этих материалов. Примерами являются, кроме прочего, штейны при первичной плавке руд, промежуточные гидроксидные и сульфидные продукты при добыче Cu, Co и Ni, некоторые металлические глубоководные конкреции, содержащие Co, Ni и Mn, белые сплавы, полученные при плавке продуктов Co и Ni, а также отходы и скрап, полученные в ходе производства или эксплуатации литий-ионных или никель-металлогидридных аккумуляторных батарей.

Таким образом, удаление железа и меди из водных растворов, содержащих кобальт, никель и другие металлы, является частой операцией в гидрометаллургии. Очистка часто выполняется за две отдельные операции, одна из которых направлена на удаление основной массы меди из раствора, а другая – на удаление из раствора железа.

Во многих гидрометаллургических технологиях извлечение Cu из растворов, содержащих Ni и Co, основано на электролизе. C.G. Anderson (Глава книги: Optimization of Industrial Copper Electrowinning Solutions. In: Prime Archives in Chemical Engineering. Hyderabad, India: Vide Leaf. 2019) описывает электролиз меди непосредственно в промышленных растворах, содержащих Cu и Ni, ("прямой электролиз") с погруженными в раствор катодами. При подаче электрического тока Cu осаждается на катоде, отделяя его от других элементов в растворе, таких как Co, Ni, Fe или Mn. Для обработки больших количеств Cu может потребоваться несколько процедур, что приводит к повторному использованию раствора в одной ячейке. Альтернативой этой установке является серия электролизных ванн в каскадном исполнении, каждая из которых работает при понижающейся концентрации Cu. Электролизные ванны могут иметь различную конструкцию. Наиболее широко используются ванны с параллельными электродами. В заявке WO2020078779 предложено применение порошковых катодов для прямого электролиза Cu из растворов, содержащих Co, Ni и Mn, в то время как Siegmund et al. (Replacement of liberator cells - pilot test study at Aurubis Hamburg using the EMEW

technology: Proceedings of Copper 2013: Santiago, Chile, 1-4 Dec. 2013: Volume V, p. 275-283) описывают использование цилиндрических ванн для селективного удаления Cu из растворов, содержащих Ni.

В других случаях электролиз сочетается с жидкостной экстракцией ("SX-электролиз"). Примеры приведены в Cheng et al. (The recovery of nickel and cobalt from leach solutions by solvent extraction: Process overview, recent research and development; Proceedings of ISEC 2005). В такой схеме Cu сначала извлекают из неочищенного исходного раствора методом экстракции растворителем (SX), которая, как правило, является высокоизбирательной по отношению к Cu. Экстрагированные ионы Cu переносят в отдельный раствор Cu, из которого их извлекают в ходе последующей операции электролиза без ограничения присутствием таких элементов, как Co, Ni, Fe или Mn, как в исходном растворе.

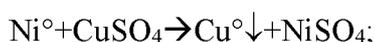
В обоих случаях операция электролиза, как правило, приводит к удалению большей части, но не всей Cu, поскольку снижение эффективности при более низких концентрациях Cu является недостатком таких процессов. Следовательно, во избежание потерь оставшейся Cu, необходимо сочетание с дополнительными операциями.

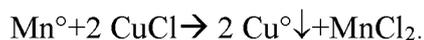
В WO2019121086 описан альтернативный подход к удалению Cu и более благородных металлов, основанный на селективном осаждении путем цементации с восстановителем. Cu в таком процессе осаждается в металлической форме. Обычно это применяется в тех случаях, когда качество и ценность продукта Cu имеют меньшее значение или когда низкие концентрации Cu не оправдывают применение более дорогостоящей технологии, основанной на электролизе.

При такой операции, основанной на цементации, раствор, содержащий Cu, приводят в контакт с восстановителем, таким как более электроотрицательное металлическое соединение, например, Ni, Co, Fe, Zn, Mn, или, альтернативно, с газообразным водородом. В последнем случае эту операцию часто называют водородным восстановлением. Это, например, описано Togashi and Nagai (Hydrogen reduction of spent copper electrolyte, Hydrometallurgy, 11: p.149-163, 1983). Результатом является восстановление растворимых ионов Cu^{2+} или Cu^{1+} до нерастворимой элементарной меди, например, согласно уравнению:



В случае применения металлического соединения в качестве восстановителя, это соединение переходит в раствор, например, согласно уравнению:





Элементарная медь осаждается в твердой металлической форме. Применение металлического реагента в избытке может привести к образованию цемента с примесью, состоящего из смеси осажженной меди и непрореагировавшего металлического восстановителя.

Операции, основанные на цементации, обычно позволяют избежать введения окисляющих соединений, таких как, например, воздух, кислород или перекись водорода, в обрабатываемые растворы. Причина заключается в том, что окисляющие соединения могут либо непосредственно вступать в реакцию с восстановителями, вызывая их окисление без взаимодействия с ионами Cu в растворе, либо вступать в реакцию с уже осажженной элементарной Cu, вызывая повторное растворение Cu. В обоих случаях присутствие окисляющего соединения окажет негативное воздействие на эффективность операции цементации. Следовательно, такие процессы цементации иногда должны проводиться в атмосфере инертных газов.

В GB2011476 описан многоэтапный процесс, включающий стадию совместного осаждения и стадию цементации, разделенные фильтрацией твердых частиц/жидкости. В качестве основы в этом процессе может использоваться широкий спектр оксидов, гидроксидов, карбонатов и бикарбонатов, но для нейтрализации не используются металлы. Железо не допускается, и поэтому исключается или удаляется на этапе совместного осаждения наряду с некоторым количеством меди. Остаточную медь удаляют из раствора без содержания железа методом классической цементации.

Зачастую, общим для процессов, основанных на цементации, является то, что Cu и более благородные металлы удаляют в виде металлического цемента. Поскольку Fe менее благородно, его обычно удаляют в ходе отдельной операции.

В EP0262964 описан другой вариант, в котором Cu осаждается в виде сульфидного соединения с использованием сульфидных реагентов в восстановительных условиях. Наиболее распространенными реагентами являются H_2S , Na_2S и NaHS . Подобно цементации, данный метод подходит для снижения содержания Cu до низких концентраций.

Ни одна из вышеперечисленных операций не подходит для обработки железа, которое часто также присутствует. Следовательно, для очистки таких растворов с содержанием Ni и/или Co, требуется отдельный этап удаления Fe. Иногда это осуществляется с использованием ионообменных процессов, но большинство операций по удалению Fe основано на осаждении нерастворимых соединений Fe^{3+} при низких концентрациях свободных кислот. Это, например, объяснено Monhemius et al. (The iron

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

elephant: A brief history of hydrometallurgists' struggles with element no. 26, CIM Journal 8(4): p. 197-206, 2017). В таких процессах используется сочетание окисляющих реагентов, способствующих превращению соединения двухвалентного железа в соединение трехвалентного железа, и основных реагентов для нейтрализации свободных кислот, способствующих осаждению соединений двухвалентного железа при низких концентрациях свободных кислот. Обычными окисляющими реагентами являются воздух, O_2 , H_2O_2 и Cl_2 . Однако можно применять и более сильные окислители, например, соли гипохлорита, персульфатные соединения или перманганатные соли. Кислота, подлежащая нейтрализации, может присутствовать в исходном растворе или может образовываться в процессе реакции осаждения железа. В качестве нейтрализующих реагентов обычно используют 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 могут быть подвергнуты гидролизу и осаждению вместе с Fe. Это, например, упоминается в цитированной выше WO2019121086 с описанием схемы, в которой сначала удаляют большую часть Cu путем цементации, а далее следует операция гидролиза для удаления Fe и следовых примесей. В предлагаемой операции гидролиза используется гидроксид натрия, гидроксид лития, аммиак, гидроксид калия или гидроксид кальция. В WO2020212546 раскрыта аналогичная операция. Однако во всех этих случаях нейтрализующими реагентами в раствор вводятся дополнительные элементы, такие как K, Ca, Na, Li или NH_4 , что является явным недостатком при стремлении проводить операции высокой чистоты.

В WO2019090389 представлен подход, позволяющий избежать попадания дополнительных загрязняющих веществ благодаря применению нейтрализующих составов. В рамках технологической схемы преобразования исходного порошка металлического Ni в раствор сульфата никеля описан гидролиз для удаления основного количества примесей, включая Fe, путем нейтрализации. Гидроксид Ni применяется в качестве реагента для нейтрализации вместо более традиционных щелочных оснований. Следует отметить, что, в частности, следует избегать использования оснований гидроксида натрия или калия, поскольку эти основания, как правило, приводят к загрязнению щелочью. Этот гидроксид Ni получают в ходе отдельной операции путем осаждения Ni из части очищенного раствора с использованием гидроксида натрия. Таким образом, предотвращается попадание натрия в основной поток, но расход гидроксида натрия остается. Несмотря на использование никельсодержащего исходного материала в основном потоке, дополнительная установка для получения гидроксида никеля

превращает этот процесс в по сути двухэтапный.

Таким образом, известные процессы осаждения для удаления Cu, как правило, основаны на цементации или гидролизе с использованием едких реагентов. Процессы осаждения Fe, как правило, основаны на гидролизе.

При проведении цементации для удаления меди добавляют восстановители для превращения ионов двухвалентной или одновалентной меди в металлическую медь. Следует избегать использования окислителей для предотвращения окисления и повторного растворения отцементированных соединений. При проведении гидролиза для удаления Fe и/или Cu обычно добавляют окислители во избежание восстановления и повторного растворения Fe, в частности оксидов или гидроксидов трехвалентного железа. Эти различные требования приводят к необходимости проведения двух отдельных технологических этапов для удаления большей части Cu и Fe.

В отличие от вышеизложенного, настоящее изобретение раскрывает альтернативу, которая включает в себя отдельную операцию для осаждения Cu и Fe из растворов, содержащих Ni и/или Co. Суть процесса заключается в сочетании гидролиза и осаждения Cu и Fe с использованием металлического реагента, содержащего Ni и/или Co, который обладает восстановительными свойствами, для нейтрализации, в сочетании с применением окислительного реагента, необходимого для ускоренного окисления двухвалентного железа до трехвалентного железа, и все это за одну операцию. Таким образом, представленный процесс выгодно сочетает материалы и условия реакции, которые обычно не используются или не используются в сочетании. Введение дополнительных примесей в процесс ограничено или даже полностью исключено.

Соединения Cu, осаждаемые в результате гидролиза в окислительных условиях, существенно отличаются от соединений, осаждаемых в классическом процессе, основанном на цементации, в восстановительных условиях. В то время как в процессе, основанном на цементации, Cu удаляется в виде металлического цементного продукта, в настоящем изобретении Cu осаждается в виде соединений Cu^{2+} . Такими соединениями могут быть, например, оксиды, гидроксиды, основные сульфаты или основные хлориды. Это также зависит от содержания анионов в растворе. Осаждение этих соединений Cu обычно происходит при более низкой концентрации кислоты по сравнению с осаждением соединений Fe.

В настоящем процессе предполагается, что исходный раствор является кислотным, как в том случае, когда он получается в результате операции выщелачивания с применением кислоты. Металлический реагент добавляют с целью поглощения кислоты, а не с целью цементации. С этой целью добавление металлического реагента сочетается с

добавлением окислителя: в таких условиях металлический цемент не образуется. При повышении водородного показателя рН нерастворимые гидроксиды определенных металлов, в частности Fe и Cu, выпадают в осадок; другие металлы, такие как Ni и/или Co, остаются, по меньшей мере частично, в растворе.

Это не похоже на традиционные операции нейтрализации и гидролиза, при которых используются едкие соединения, такие как гидроксиды Na, K, Mg, Ca, Li или аммиака, что приводит к появлению дополнительных примесей в растворе.

Настоящий процесс поддается оптимизации путем выбора металлического реагента с содержанием элементов Ni и/или Co, которые растворяются, по меньшей мере частично, и, таким образом, повышают ценность раствора.

Оптимизированный процесс позволяет максимально эффективно использовать кислоту, остающуюся после выщелачивания, и кислоту, образующуюся в результате реакций осаждения Cu и Fe. Кислоту действительно эффективно применяют для растворения дополнительного количества Ni и/или Co, присутствующих в металлическом реагенте. Нейтрализующий реагент не требуется, и добавление такого реагента не приводит к разбавлению.

Применение предложенной операции гидролиза в окислительных условиях с использованием металлических реагентов или металлических сплавов, содержащих Ni и/или Co в качестве реагента для нейтрализации кислот с целью удаления Fe и Cu из выщелачивающих растворов, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными процессами удаления Fe и/или Cu, основанными на гидролизе.

Традиционные процессы гидролиза для удаления Fe также имеют недостаток, заключающийся во введении дополнительных элементов, которые еще не присутствуют в выщелачивающем растворе. Часто эти элементы вводят в виде едких соединений для нейтрализации. Однако также возможно, что такие нежелательные или даже мешающие соединения вводятся применяемыми окисляющими реагентами, например, хлоридами при использовании хлора в качестве окисляющего реагента в сульфатном растворе или сульфатами при использовании персульфатных солей в качестве окисляющего реагента в хлоридном растворе. Введение любых таких элементов часто требует проведения в дальнейшем дополнительных операций по очистке для предотвращения их попадания в конечный продукт. В противном случае это может быть особенно невыгодно, например, при использовании аккумуляторных батарей, которым требуется весьма высокий уровень чистоты. Такие операции увеличивают стоимость и сложность всей технологии переработки. Другим недостатком является то, что эти элементы увеличивают общую концентрацию ионов в растворе.

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

Следовательно, во избежание перенасыщения и нежелательного осаждения твердых солевых продуктов при таких операциях, общая концентрация металлов в выщелачивающем растворе должна быть ограничена, или такой раствор должен быть разбавлен, что увеличивает объемный поток и снижает производительность данной установки. Дополнительным недостатком является то, что чистый расход реагентов на нейтрализацию эквивалентен количеству Cu и Fe, подлежащих удалению. Следовательно, расход реагентов в традиционных процессах гидролиза для удаления Fe всегда сопровождается большими затратами.

С другой стороны, в конфигурации технологической схемы, направленной на превращение неочищенного сырьевого материала, содержащего Ni и/или Co, в конечные продукты высокой чистоты, применение металлических реагентов, содержащих Ni и/или Co и, при необходимости, также Mn, будет благоприятно способствовать увеличению чистой производительности за счет введения дополнительно Co, Ni и/или Mn, которые в конечном итоге попадают в конечный продукт. Следовательно, в типичных схемах очистки Co и Ni в соответствии с настоящим изобретением применение Co или Ni в качестве реагента для нейтрализации представляет особый интерес, поскольку это не только позволяет избежать попадания дополнительных примесей, но и увеличивает общий выход ценных металлов высокой степени очистки. В таком сочетании как сырье, подаваемое на предварительную операцию выщелачивания, так и металл или сплав, применяемые для нейтрализации в процессе гидролиза, могут быть аналогичными или даже одинаковыми.

Таким образом, целью настоящего изобретения является разработка способа селективного осаждения Cu и Fe из раствора, содержащего Ni и/или Co, при котором металлический реагент, такой как сплав, используется в окислительных условиях.

Согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения способ удаления Cu и Fe из кислотного водного раствора, также содержащего один или несколько из Ni и Co, включает этапы:

- добавление металлического реагента, содержащего один или несколько из Ni и Co, в упомянутый кислотный раствор в окислительных условиях, тем самым нейтрализуя упомянутый кислотный раствор и образуя осадок, содержащий Cu и Fe, в котором по меньшей мере часть Cu и Fe находится в форме гидроксида; и,
- отделение осадка Cu и Fe от упомянутого раствора, с получением раствора, обедненного по Cu и Fe.

Под "кислотным водным раствором" подразумевается раствор, в котором присутствует по меньшей мере некоторое количество свободной кислоты, которое,

например, измерено титрованием.

Обычно поступающий раствор имеет водородный показатель рН ниже 2, в то время как нейтрализованный в процессе раствор предпочтительно должен иметь показатель рН выше 2. В частности, в среде H_2SO_4 поступающий раствор типично будет иметь показатель рН менее чем 3,5, а более предпочтительно – менее чем 3. Обработанный нейтрализованный раствор предпочтительно должен иметь показатель рН выше 3,5, более предпочтительно – выше 4,0, и еще более предпочтительно – выше 4,5. В частности, в среде HCl поступающий раствор типично будет иметь показатель рН менее чем 2,0, а более предпочтительно – менее чем 1,5. Обработанный нейтрализованный раствор предпочтительно должен иметь показатель рН выше 2,0, более предпочтительно – выше 2,2, еще более предпочтительно – выше 2,5, и наиболее предпочтительно – выше 3,0. Чем выше показатель рН выходящего потока, тем ниже будет остаточная концентрация Fe и Cu. Тем не менее, предпочтительным является значение показателя рН менее чем 7.

Окислительные условия необходимы для образования ионов трехвалентного железа и для того, чтобы способствовать растворению металлического реагента при расходе свободной кислоты, эффективно нейтрализующей раствор. Нейтрализация важна для обеспечения осаждения соединений трехвалентного железа, а также двухвалентной и одновалентной меди, растворимость которых снижается с повышением водородного показателя рН.

Под "металлическим реагентом" подразумевается материал, в котором основная масса элементов присутствует в нулевой степени окисления. Кроме металлического Ni, Co и Mn, могут присутствовать и другие металлические элементы, в частности Cu и Fe. Металлический реагент предпочтительно содержит не менее 25% (мас.) от общего количества Co и Ni.

С другой стороны, штейны или шлаки, в которых основная масса металлов присутствует в окисленном состоянии и химически связана, например, с серой или кислородом, согласно настоящему изобретению не считаются пригодными "металлическими реагентами".

Помимо Co и Ni, Mn также может предпочтительно присутствовать в кислотном водном растворе. Mn действительно часто встречается вместе с Ni и Co, в частности, при работе с материалами, связанными с переработкой аккумуляторных батарей ("NMC-аккумуляторные батареи").

В отличие от классической цементации, в этом процессе образуется осадок, содержащий окисленные соединения металлов, в частности гидроксиды с содержанием, например, Cu^{2+} и Fe^{3+} . Под "гидроксидами" подразумеваются соединения, содержащие

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

одну или несколько групп ОН. Таким образом, это могут быть чистые гидроксиды, оксигидроксиды или более сложные соединения, например, основные сульфаты или основные хлориды.

Под "обеднением по Cu и Fe" подразумевается раствор с пониженным содержанием Cu и Fe по сравнению с упомянутым кислотным водным раствором, т.е. предпочтительно содержащий менее чем 50% Cu и менее чем 50% Fe, присутствующих в упомянутом кислотном водном растворе. Как альтернатива, это может означать растворы с содержанием любого из Cu и Fe менее чем 10 г/л, предпочтительно менее чем 6 г/л, более предпочтительно менее чем 1 г/л, еще более предпочтительно менее чем 500 мг/л, и наиболее предпочтительно менее чем 100 мг/л. Растворы с более высокой концентрацией являются более пригодными для процесса получения чистого продукта Cu, а более предпочтительные или наиболее предпочтительно менее концентрированные растворы все являются более пригодными для последующей обработки, например, путем экстракции растворителем.

Выделение осадка Cu и Fe из раствора может быть осуществлено, например, с использованием декантации, фильтрации или центрифугирования.

В другом варианте исполнения кислотный водный раствор содержит HCl или H₂SO₄.

Тем не менее, пригодными также могут быть HNO₃ или другие неорганические кислоты.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, металлическим реагентом является металлический сплав.

Под "сплавом" понимается смесь металлов, сохраняющая характеристики металлов. Халькогениды металлов, такие как штейн или шлаки, сплавами не считаются.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, металлический реагент, содержащий один или несколько из Ni и Co, по сути не содержит серы.

Сырье, содержащее серу, например, соединения, известные как "штейны", образующиеся при плавке, или сульфиды, осаждаемые гидрометаллургическим способом, зачастую не являются предпочтительными, независимо от того, будут ли они введены в процесс с использованием твердого исходного материала и кислотного выщелачивания или с использованием металлического реагента, используемого в процессе гидролиза.

Сера в таком сырье ограничивает эффективность и применимость описанного процесса, поскольку она может окисляться до сульфата в окислительных условиях, которые необходимы для заявляемого процесса. При таком окислении серы расходуется

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

окисляющий реагент, вводимый для окисления железа, при этом не будет расходоваться свободная кислота для повышения водородного показателя pH раствора. Для компенсации этого необходимо добавить, например, больше нейтрализующего агента, который не требуется в заявляемом процессе.

Другим потенциальным недостатком является то, что окисление серы приводит к образованию сульфатов в растворах, где это нежелательно, например, при очистке хлоридных растворов.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, упомянутый металлический реагент присутствует в виде металлического порошка. Использование порошка повышает реакционную способность реагента, что является преимуществом, поскольку улучшает кинетику реакций.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, упомянутый металлический порошок имеет гранулометрический состав с эквивалентным диаметром частиц d_{90} менее 500 мкм или при котором частицы имеют средний эквивалентный диаметр частиц d_{50} менее 200 мкм. Это позволяет улучшить суспензию порошка и проводить процесс в обычных реакторах с перемешиванием.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, условия окисления достигаются добавлением перекиси водорода H_2O_2 и/или O_2 -содержащего газа. O_2 -содержащий газ может, например, представлять собой воздух, обогащенный воздух или чистый газообразный O_2 . Воздух обладает более низким потенциалом, и, следовательно, требуется больший объем. В некоторых случаях такой объем воздуха может быть даже недостатком, поскольку приводит к охлаждению. Чистый кислород обладает большей окислительной способностью, и поэтому требуется меньший объем. Перекись очень сильнодействующая, поэтому более эффективна в расчете на моль, но она дороже, чем вышеупомянутые альтернативные варианты. Также может быть применяться введение хлора, например, в виде газообразного Cl_2 , в частности, когда кислотный водный раствор основан на HCl.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, способ осуществляют при атмосферном/окружающем давлении. Это является общим преимуществом, поскольку для эффективного прохождения процессов не требуется повышенного давления или очень высоких температур (как, например, в некоторых установках для автоклавирования). Тем не менее, использование автоклава, например, при давлении 15 бар (1,5 МПа) и температуре 180°C, остается возможным альтернативным вариантом.

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, на упомянутом этапе добавления металлического реагента упомянутый раствор после нейтрализации имеет показатель pH выше 2,0 при условии, что упомянутый кислотный водный раствор содержит HCl, или показатель pH выше 3,5 при условии, что кислотный водный раствор содержит H₂SO₄. Выбор способа обработки в среде HCl или в среде H₂SO₄ может быть предпочтительно адаптирован, например, к типу металлического реагента и/или окислителя, используемого в процессе.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, упомянутый металлический реагент добавляют в упомянутый кислотный раствор в стехиометрическом избытке по отношению к общему количеству свободной кислоты в упомянутом растворе и упомянутой кислоты, образующейся в реакциях осаждения.

Стехиометрическое количество упомянутого нейтрализующего металлического реагента можно оценить по составу упомянутого раствора и упомянутого металлического реагента, принимая во внимание приведенные ниже схемы реакций. Кислотный баланс может быть оценен с учетом следующего:

1. Исходный раствор, как правило, содержит свободную кислоту.

2. В реакциях осаждения обычно образуется кислота в соответствии с приведенными ниже примерами формул, предполагающими присутствие растворенных Cu²⁺ и Fe³⁺ в сернокислой среде:



При гидролизе других элементов, таких как Al, может образовываться дополнительная кислота в соответствии с реакциями, подобными реакциям с Cu и Fe. Эта дополнительная кислота должна быть нейтрализована упомянутым металлическим реагентом.

3. В реакциях растворения обычно используется кислота.

Предположим, что металлический реагент на основе M представляет собой один или несколько двухвалентных металлов, таких как Ni или Co, с O₂ в качестве окислителя в сернокислой среде:



Для достижения заданного показателя pH более чем 2 в среде HCl и, соответственно, более чем 3,5 в среде H₂SO₄, по сути необходимо нейтрализовать всю свободную кислоту, т.е. кислоту, присутствующую в исходном растворе (1), и кислоту, образованную в результате реакций осаждения (2), поглотить кислотой, необходимой для

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

реакций растворения (3).

Когда составы известны с достаточной степенью точности, можно спрогнозировать кислотный баланс. В других ситуациях специалист непосредственно полагается на измерение водородного показателя pH для определения стехиометрического количества металлического реагента.

Добавление упомянутого металлического реагента сверх стехиометрии рассматривается как избыток. Такой избыток реагента может быть полезен для глобального процесса. Избыток реагента попадет в осадок вместе с Fe и Cu. Верхний предел избытка не является критичным: непрореагировавший металлический реагент остается нерастворенным, и это не повлияет на чистоту раствора, обедненного по Cu и Fe.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, осадок, содержащий Cu и Fe, также содержит непрореагировавший металлический реагент.

При введении избытка металлического реагента по окончании процесса все еще может присутствовать остаточная фракция непрореагировавшего металлического реагента вместе с осажденной фракцией гидроксида. Непрореагировавший металлический реагент может быть отделен от раствора. Это может быть выполнено вместе с осадками гидроксида за одну операцию, например, путем фильтрации или декантации. Как альтернатива, это также может быть сделано в рамках отдельной операции разделения твердых частиц и жидкости. В этом случае непрореагировавшая металлическая фракция и фракция гидроксида могут быть отделены на основе разницы в их удельном весе, например, путем селективной декантации или центрифугирования. Как альтернатива, они могут быть отделены выборочно на основе различных магнитных свойств. Поскольку состав и свойства непрореагировавшего металлического реагента и осажденных гидроксидов могут быть различными, отделение обеих фракций выгодно позволяет использовать даже различные варианты последующей обработки для каждой фракции.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, соответствующем любому из предыдущих, упомянутый кислотный водный раствор получают путем выполнения этапов кислотного выщелачивания твердого исходного материала, содержащего Cu, Fe и по меньшей мере один из Ni и Co. Факультативно за этим может последовать этап частичного удаления Cu и/или Fe.

Этап выщелачивания может быть выполнен при температуре 50°C и выше. Также пригодно автоклавное выщелачивание. При выщелачивании с использованием H₂SO₄ на этапе кислотного выщелачивания преимущественно получают кислотный раствор с водородным показателем pH менее чем 3,5. При выщелачивании с использованием HCl на

этапе кислотного выщелачивания преимущественно получают кислотный раствор с водородным показателем рН менее чем 2.

Этапом выщелачивания может быть окисление с использованием, например, H_2O_2 и/или O_2 -содержащего газа. Также могут быть использованы ионы трехвалентного железа. Это облегчит окисление металлических частиц до их растворимой ионной формы. Условия окисления не требуются, когда металлы в твердом исходном материале уже находятся в окисленной форме. Факультативное частичное удаление Cu может быть выполнено, например, путем осаждения сульфидов, цементации, электролиза, ионного обмена или экстракции растворителем, обеспечивая удаление основной массы Cu . Затем выполняют удаление оставшейся/остаточной Cu в соответствии с первым вариантом исполнения, как описано выше.

Факультативное частичное удаление Fe может быть выполнено, например, с использованием ионного обмена, экстракции растворителем или отдельной операции гидролиза. Затем эту операцию преимущественно проводят в окислительных условиях с использованием нейтрализующих реагентов, которые не вносят дополнительных примесей в раствор. Примерами таких реагентов являются $NiCO_3$ и $Co(OH)_2$.

Как альтернатива, частичное удаление Fe может быть выполнено уже во время выщелачивания путем растворения только части Fe в исходном материале и оставления другой части в выщелоченном осадке. Это можно выполнять путем контроля подачи кислоты для выщелачивания: добавление кислоты в количестве, меньшем стехиометрического по сравнению с исходным материалом, позволяет другим элементам первыми вступить в реакцию с кислотой. Затем эти элементы будут передаваться в раствор, предпочтительно по сравнению с Fe . Это касается Ni , Co , Mn и Cu . Этому способствует создание окислительных условий в ходе выщелачивания, для обеспечения образования соединений трехвалентного железа, которые обладают меньшей растворимостью по сравнению с соединениями двухвалентного железа.

Первым способом контроля подачи кислоты является предварительный расчет количества кислоты, которое расходуется на другие элементы. Для этого требуется хорошее знание состава исходного материала. Остается некоторая неопределенность, которая может привести к передозировке кислоты, что приводит к нежелательному растворению Fe , или к недостаточной дозировке кислоты, что приводит к снижению выхода растворения других элементов.

Вторым способом контроля подачи кислоты является контроль водородного показателя рН. Это возможно, когда исходный материал быстро растворяется при очень низкой кислотности и/или когда кислота подается с низкой скоростью, так что подача

кислоты отстает от ее расхода. Таким образом, система всегда близка к равновесию, и избыток кислоты не поступает. При выщелачивании с применением H_2SO_4 для обеспечения селективности по отношению к Fe было соблюдено значение водородного показателя pH от 1,5 до 3. При использовании HCl соблюдается значение показателя pH от 0,5 до 2 для обеспечения селективности по отношению к Fe. Недостатком этого подхода является то, что общая продолжительность выщелачивания может стать длительной, поскольку скорость выщелачивания обычно низкая при низкой кислотности.

Третьим способом контроля подачи кислоты является использование разных этапов. На первом этапе подают первое количество кислоты, причем упомянутое первое количество является гипостехиометрическим по отношению к общему количеству металлов (исключая Fe), содержащихся в упомянутом твердом исходном материале. На втором этапе обеспечивается достижение возможности равновесия реакции. В конце этого этапа практически вся Fe окисляется до ионов трехвалентного железа и переходит в твердую фракцию вместе с частью других элементов. Эта часть зависит от дефицита кислоты, которая не поступает на первом этапе. При использовании H_2SO_4 в конце второго этапа показатель pH, как правило, превышает 2,5, предпочтительно выше 3. При использовании HCl в конце второго этапа показатель pH, как правило, превышает 1, предпочтительно выше 2. На третьем этапе за счет регулирования показателя pH подается дополнительное количество кислоты. Во избежание переизбытка кислоты эта подача осуществляется с достаточно низкой скоростью. Третий этап завершается, когда обеспечивается заданный уровень показателя pH без дополнительной подачи кислоты. При выщелачивании с использованием H_2SO_4 целевой уровень показателя pH составляет от 1 до 3. При использовании HCl заданное значение показателя pH составляет от 0,5 до 2. Более высокий уровень показателя pH соответствует меньшему количеству остаточного Fe в растворе.

Такое "трехэтапное выщелачивание" – добавление первого количества кислоты, достижение равновесия, добавление второго количества кислоты – имеет явные преимущества:

- сокращение необходимого общего времени процесса;
- гибкость в использовании металлических реагентов, состав которых точно на 100% не известен; и
- предотвращение избыточной подачи кислоты, что может снизить эффективность процесса,

путем точного контроля только второго добавления кислоты, тогда как первое (массовое) добавление кислоты может быть выполнено довольно быстро и считается

относительно некритичным из-за высокой селективности и эффективности процесса.

В другом варианте исполнения твердый исходный материал по сути не содержит серы. Это особенно важно при выщелачивании в HCl во избежание введения серы в качестве примеси.

В другом варианте исполнения осадок Cu и Fe по меньшей мере частично возвращают на упомянутый этап кислотного выщелачивания твердого исходного материала. В этом варианте исполнения реализуется вышеупомянутое восстановление нерастворенного избытка нейтрализующего агента. Кроме того, осуществляется восстановление потенциально совместно осажденного Ni и/или Co. Благодаря добавлению этого "контура переработки" потери потенциально ценных металлов минимизируются.

В качестве альтернативы кислотному выщелачиванию осадок, который служит ценным исходным материалом, может быть переработан в процессе пирометаллургической плавки.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения металлический реагент и твердый исходный материал имеют по сути одинаковый состав. Использование одного и того же материала на этапе кислотного выщелачивания и в процессе гидролиза представляет особый интерес с точки зрения логистики, поскольку, например, больше не требуется отдельной покупки, хранения или предварительной обработки. Кроме того, такое сочетание ограничивает или даже позволяет избежать введения дополнительных примесей в ходе процесса и благоприятным образом способствует получению металлов высокой чистоты в результате представленного процесса.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения твердый исходный материал входит в состав аккумуляторных батарей, лома аккумуляторных батарей и/или в продукты их переработки. Этот процесс подходит для восстановления металлов из аккумуляторных батарей, в частности, из литий-ионных аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы, а также из любых производственных отходов, образующихся при производстве этих аккумуляторных батарей.

Ниже приведены примеры для дополнительной иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения.

Пример 1

Переработке подвергается смешанный гидроксидный продукт, являющийся промежуточным продуктом первичной добычи Co. Данный продукт содержит 62% влаги и, по расчетам, имеет следующий состав в пересчете на сухое вещество.

Элемент	% (мас.)
Co	42%

Ni	2,3%
Mn	7,7%
Mg	8,5%
Fe	2,7%
Cu	1,3%

600 г влажного продукта помещали в химический стакан с 1 л воды, и перемешивали до получения суспензии. Полученную суспензию нагревали до 70°C. Регистрируемое значение водородного показателя рН массы превышает 7. Разбавленную серную кислоту (500 г/л H₂SO₄) закачивали в химический стакан так, чтобы установить значение водородного показателя рН около 2, и поддерживать его до растворения твердых частиц. Когда кислота больше не расходовалась для поддержания целевого значения показателя рН, массу охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получили 1,9 л выщелачивающего раствора, состав которого приведен ниже. Титрование показало концентрацию свободной кислоты H₂SO₄ в 14,7 г/л. Твердая фракция все еще содержала некоторое количество Ni, Co и Mn, что указывает на то, что исходный материал не полностью растворился в существующих условиях выщелачивания.

Элемент	Состав, г/л
Co	36,8
Ni	2,1
Mn	1,1
Mg	9,8
Fe	2,8
Cu	1,4

Выщелачивающий раствор нагревали в химическом стакане до 80°C. Газообразный кислород вводили в раствор через погружную трубку со скоростью 100 л/ч при интенсивном перемешивании, чтобы обеспечить хорошее диспергирование кислорода и полное суспендирование твердых частиц. Затем добавляли 85 г сухого распыленного сплава NiCoMnCuFe. Этот сплав имеет следующий состав:

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	20
Ni	46
Mn	8
Mg	<0,1
Fe	6
Cu	23

Гранулометрический состав сплава характеризуется величиной d₅₀, равной 110 мкм, и величиной d₉₀, равной 280 мкм. Условия в химическом стакане поддерживали в течение 13 ч для обеспечения осаждения Fe и Cu. Никакие реагенты не добавляли, за

исключением деминерализованной воды для компенсации потери объема в результате испарения. В течение этих 13 ч контролировали уровень показателя pH, и наблюдали увеличение исходного значения от 2 до 5,1. Затем суспензию охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получали 1,8 л раствора, состав которого приведен ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	42
Ni	10
Mn	3,9
Mg	10
Fe	<0,001
Cu	0,023

После промывки твердой фракции с использованием 2 л деминерализованной воды получали 287 г влажного осадка. Измеренное содержание влаги составляло 53%, а состав сухой фракции измеряли, как показано ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	9
Ni	18
Mn	1
Mg	< 0,1
Fe	8
Cu	16

Этот пример показывает способ удаления практически всего железа и основной массы меди путем гидролиза с использованием сплава NiCoMnCuFe из раствора, полученного после выщелачивания первичного сырья на основе Co. Это обеспечивает проведение дальнейшей обработки раствора, например, путем экстракции растворителем, для отделения кобальта от никеля. Твердая фракция, получаемая в операции гидролиза, обогащается по Cu и Fe, при этом сохраняя содержание соответствующего количества Ni и Co. Для извлечения этого остаточного количества Ni, Co и/или Cu могут быть применены дополнительные процессы.

Этот пример показывает, что из исходного раствора удаляется 99,97% Fe и 98% Cu, присутствующих в нем.

Пример 2

Обработке подвергали сплав, содержащий CoNiMnFeCu. Этот сплав получали путем плавления аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы с последующим распылением на порошкообразную фракцию с гранулометрическим составом частиц размером D50 менее 162 мкм и D90 менее 361 мкм. Состав этого сухого сплава приведен

ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	41
Ni	7,8
Mn	2,2
Fe	23
Cu	21
Ca	<0,1
Cr	0,590

6110 г этого материала помещали в реактор объемом 50 л, содержащий 36 л деминерализованной воды. Для суспендирования сплава и распределения газообразного кислорода, подаваемого в реактор с помощью погружной трубы со скоростью 600 л/ч, применяли интенсивное перемешивание. Реактор нагревали до 60°C. В течение следующих 4 ч в реактор закачивали 8300 г раствора, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄, при постоянной скорости потока 2075 г/ч. Это составляло около 90% от стехиометрического количества, необходимого для растворения Co, Ni, Mn и Cu в сплаве. Во время добавления водородный показатель pH снижался с 5,6 до 1,2. После этого расход кислорода снижали до 300 л/ч, а температуру в реакторе повышали до 80°C. Эти условия поддерживали еще в течение 8 ч, после чего показатель pH повышали до 3,6. Затем снова подавали раствор, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄, с использованием регулятора pH и предельной скорости дозирования 500 мл/ч. Целевой уровень pH установлен на уровне 2,7. Через 3 ч достигалось это значение показателя pH, и кислота практически больше не расходовалась. На этом этапе добавляют еще 877 г раствора, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄. К этому моменту большая часть Ni, Co, Mn и Cu растворилась, а основная часть Fe выпала в осадок. В течение всего процесса добавляли воду для компенсации потери объема в результате испарения и поддержания общего объема около 40 л. Реактор охлаждали до 40°C, а реакционную смесь фильтровали с использованием вакуумного фильтра. После фильтрации получали 37 л выщелачивающего раствора с измеренным составом, приведенным ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	62
Ni	12
Mn	3,2
Fe	1,5
Cu	29
Ca	0,053
Cr	0,018

Состав твердого остатка после сушки измеряли, как показано ниже.

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

Элемент	Состав, % (мас.) в пересчете на сухое вещество
Co	6,3
Ni	1,0
Mn	0,5
Cu	6,6
Fe	43

На следующем этапе выщелачивающий раствор подвергали операции электролиза меди, при которой концентрация Cu в растворе снижалась до 5,4 г/л, что означает, что 23,6 г/л Cu осаждалось на катоде и извлекалось из раствора. При этой операции в растворе также образовывалось стехиометрическое количество свободной кислоты. После операции электролиза путем титрования измеряли концентрацию свободной кислоты H₂SO₄, составляющей 38 г/л. Полный состав после электролиза приведен ниже. Следует отметить, что незначительные отклонения в концентрациях других элементов, кроме Cu, могут быть объяснены ограниченной точностью аналитических методов, незначительными потерями объема при испарении и возможным выпадением осадков в ходе электролиза.

Элемент	Состав, г/л
Co	61
Ni	12
Mn	2,8
Fe	1,6
Cu	5,4
Ca	0,040
Cr	0,018

30 л раствора, полученного в результате электролиза, помещали в реактор объемом 50 л, и нагревали до 80°C с подачей газообразного кислорода в реактор с использованием погружной трубы со скоростью 600 л/ч. Применяли интенсивное перемешивание. Вводили 5726 г того же сплава CoNiMnFeCu, который ранее также использовался в качестве исходного материала на этапе выщелачивания в данном примере. Реактор в этом состоянии поддерживали в течение 16 ч, одновременно добавляя воду для компенсации потерь объема в результате испарения. По истечении этого времени расходовалась почти вся свободная кислота, и, вследствие этого, показатель pH повышался до значения 5,0. Затем массу охлаждали до комнатной температуры. Перемешивание и подачу кислорода прекращали для отделения жидкой и твердой фракций посредством декантации. Через 24 ч 20 л перелитой жидкости удаляли из реактора, и фильтровали для удаления остаточных следов твердых частиц. Состав жидкости приведен ниже. В реакторе оставались около 10 л слива осадка, содержащего большую часть твердых частиц, а также оставшаяся часть выщелачивающего раствора.

Элемент	Состав, г/л
Co	83
Ni	14
Mn	5,8
Fe	0,001
Cu	0,035
Ca	0,069
Cr	<0,001

Этот пример показывает, как обогащенный Co сплав CoNiMnFeCu, полученный при плавке аккумуляторных батарей, может быть преобразован в очищенный сульфатный раствор, содержащий Co, Ni и Mn. Это достигается путем применения сочетания операций удаления основной массы как Fe, так и Cu, и применения операции гидролиза для удаления остаточной Cu и Fe в соответствии с настоящим изобретением.

В процессе выщелачивания происходит удаление основной массы Fe путем ограничения количества вводимой кислоты, что приводит к низкой концентрации свободной кислоты в конце процесса выщелачивания. В этих условиях Ni, Co, Mn и Cu имеют тенденцию к преимущественному растворению по сравнению с Fe, что позволяет отделять большую часть Fe из исходного материала от остатка выщелачивания. Оставляя некоторое количество остаточного Fe в растворе после выщелачивания, можно достичь хорошей селективности и ограничить загрязнение осадка выщелачивания Ni и Co.

Массовое удаление Cu осуществляли методом электролиза, что позволяло получать катоды высокой чистоты практически без потерь по Ni и Co. Поскольку выход по току и качество медных катодов сильно снижаются при более низких концентрациях Cu, электролиз не подходит для полного обеднения по Cu.

Остаточные количества Cu и Fe удаляли с использованием предлагаемой операции гидролиза с использованием самого сплава CoNiMnFeCu в качестве реагента в сочетании с газообразным кислородом в качестве окислителя. В этой схеме в качестве реагентов, помимо исходного материала, используются только серная кислота и кислород, что позволяет по существу избежать попадания примесей.

Пример 3

Перерабатывали остаточную фракцию, оставшуюся после предыдущей операции гидролиза. Это показано на примере фракции слива осадка из примера 2, которая остается в реакторе после операции гидролиза. Это сочетание раствора и твердых частиц. На основании анализа, приведенного в примере 2, содержание металла в данной фракции определили, как показано ниже.

Элемент	Масса, г
---------	----------

Элемент	Масса, г
Co	2518
Ni	527
Mn	94
Fe	1365
Cu	1364

Эта фракция представляла собой исходный материал для новой операции, и подвергалась выщелачиванию в том же реакторе. Для этого добавляли 25 л деминерализованной воды с перемешиванием для суспендирования сплава и распределения газообразного кислорода, подаваемого в реактор с использованием погружной трубы со скоростью 600 л/ч. Реактор нагревали до 80°C. В течение следующих 16 ч водородный показатель pH массы снижали до 2,7 путем закачивания в реактор раствора, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄. Это выполняли с максимальной скоростью 0,5 л/ч. Для компенсации потерь объема в результате испарения добавляли деминерализованную воду, поддерживая общий объем около 40 л. Через 16 ч большая часть Ni, Co, Mn, Cu и небольшая часть Fe растворялась. Реактор охлаждали до 40°C, и реакцию смесь фильтровали с использованием вакуумного фильтра. После фильтрации получили около 38 л выщелачивающего раствора с измеренным составом, приведенным ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	62
Ni	13
Mn	2,0
Fe	1,4
Cu	32

На следующем этапе часть Cu удаляли путем цементации. Для этого выщелачивающий раствор нагревали в реакторе до 90°C, и хорошо перемешивали. Поток азота в верхнюю часть реактора позволял избежать попадания кислорода в ванну. Порошок металлического никеля добавляли небольшими порциями, с промежуточным отбором проб и измерением концентрации Cu. Водородный показатель pH стабилизировали на уровне 2,0 путем закачивания раствора, содержащего 78% (мас.) H₂SO₄. Визуально наблюдали, что на поверхности порошка Ni цементируется слой металлической Cu. Порошок Ni добавляли до достижения остаточной концентрации Cu, составляющей 14 г/л. Это уравнивали увеличением концентрации Ni. Состав раствора измерили еще раз, как представлено ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	60

Ni	28
Mn	2,1
Fe	1,4
Cu	14

В химический стакан наливали 2 л раствора, полученного после операции цементации. Газообразный кислород вводили в раствор через погружную трубку со скоростью 100 л/ч при интенсивном перемешивании для обеспечения хорошей рассредоточения кислорода и полного суспендирования твердых частиц. Добавляли 200 г сухого распыленного сплава NiCoCuFe, обогащенного Ni. Этот сплав имеет состав, приведенный ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Cu	22
Fe	1
Co	21
Ni	56

Гранулометрический состав сплава характеризуется величиной d₅₀, равной 143 мкм, и величиной d₉₀, равной 296 мкм. Условия в химическом стакане поддерживали в течение 8 ч для обеспечения осаждения Fe и Cu. Никакие реагенты не добавляли, за исключением деминерализованной воды для компенсации потери объема в результате испарения. В течение этих 8 ч контролировали уровень показателя pH в химическом стакане, и наблюдали увеличение исходного значения от 2,0 до 5,2. Затем массу охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получили 1,7 л раствора. Состав измеряли, как приведено ниже.

Элемент	Состав, г/л
Co	66
Ni	35
Mn	2,0
Fe	<0,001
Cu	0,01

В этом примере показан способ переработки остатка твердых частиц и раствора из предыдущего примера, позволяющий извлекать Ni, Co и Mn в виде смешанного сульфатного раствора без содержания Fe и с очень низкой концентрацией остаточной Cu. В этом случае большую часть Cu в исходном материале избирательно удаляли путем цементации с использованием порошка Ni. Остаток Cu и все Fe затем удаляли в ходе предлагаемой операции гидролиза с использованием сплава NiCoCuFe, обогащенного Ni.

Пример 4

Обработке подвергали влажный неочищенный смешанный осадок гидроксида FeCuNi. Содержание влаги определено на уровне 63%, а содержание металла в осадке в пересчете на сухое вещество представлено ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Cu	20
Fe	24
Ni	9

400 г влажного осадка помещали в химический стакан с 1,5 л воды и 250 мл раствора, содержащего 36% (мас.) соляной кислоты. В ходе перемешивания эту массу нагревали до 70°C в течение 3 ч с добавлением деминерализованной воды для компенсации потери объема в результате испарения при сохранении общего объема на уровне 2 л. На этом этапе визуально все твердые частицы растворяются, и выщелачивание завершается. Брали пробу, и измеряли состав жидкости. Состав приведен ниже.

Элемент	Состав, г/л
Ni	6
Fe	17
Cu	15

На следующем этапе Fe и основная масса Cu удаляли из этого раствора путем гидролиза с применением гранулированного ферроникелевого сплава. Эти сухие гранулы имели форму, близкую к сферической, и диаметр в пределах 1-4 мм. Состав приведен ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Co	1,2
Cu	<0,1
Fe	73
Ni	25

В стеклянный стакан, содержащий выщелачивающий раствор, добавляли 308 г гранул ферроникеля. Кислород подавали со скоростью 75 л/ч. Перемешивание выполняли с использованием турбинной лопастной мешалки со скоростью 500 об/мин с обеспечением хорошей гомогенизации жидкости и хорошего распределения кислорода, избегая при этом образования суспензии в гранулах. Температуру раствора повышали до 85°C. Эти условия поддерживали в течение 12 ч с добавлением деминерализованной воды для компенсации потерь объема в результате испарения. По истечении этого периода водородный показатель pH раствора повысился с уровня ниже 0 до значения 2,9. Большая часть гранул растворялась, а в химическом стакане образовывалась взвешенная мелочь твердых частиц. Суспензию затем охлаждали до 40°C, и твердую и жидкую фракции отделяли путем фильтрации. Получили 1,2 л раствора, состав которого приведен ниже.

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ

Элемент	Состав, г/л
Co	2,6
Cu	3,2
Fe	0,01
Ni	57

На этом примере показана возможность применения представленной операции гидролиза в растворе на основе хлорида. В этом случае обработке подвергали смешанную шихту гидроксида. После выщелачивания исходного материала большая часть Cu и почти все Fe удаляли из выщелачивающего раствора путем нейтрализации с применением ферроникелевого сплава. В ходе этой операции часть Co и Ni, содержащихся в металлическом ферроникеле, растворялась, по сути замещая Cu и Fe в выщелачивающем растворе. Таким образом, поддерживали общее количество металлов в растворе и предотвращали разбавление.

Пример 5

181 г кристаллов $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 311 г кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 16 г кристаллов $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 58 г кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 10 г кристаллов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавляли к 1,60 л деминерализованной воды в 3-литровый химический стакан. Химический стакан оснащен холодильником орошения во избежание потери объема в результате испарения. Также добавляли 10 г концентрированной кислоты H_2SO_4 (98% раствор). Смесь нагревали до 80°C при перемешивании турбинной мешалкой со скоростью 700 об/мин. Через 1 ч материалы растворились, и получили выщелачивающий раствор следующего состава.

Элемент	Состав, г/л
Co	29
Ni	50
Mn	3
Cu	10
Fe	1,5

Водородный показатель pH раствора составил 2,6. На следующем этапе этот раствор подвергали операции гидролиза с использованием промышленного порошка металлического Ni. Этот порошок содержит более 99,9% чистого Ni и имеет гранулометрический состав частиц D50 размером 107 мкм. 114 г этого порошка добавляли в химический стакан, выдерживаемый при 80°C , и перемешивали со скоростью 700 об/мин в течение в общей сложности 50 ч. Окисление осуществляли путем добавления перекиси водорода (промышленный 35% раствор). Добавление перекиси водорода контролировали восстановительно-окислительным потенциалом раствора, поддерживаемым на уровне выше 400 мВ по отношению к электроду сравнения Ag/AgCl.

В общей сложности добавили 356 г раствора перекиси водорода.

Через 4 ч состав раствора измерили. Концентрация Fe снизилась до <10 мг/л, Cu – до 4,0 г/л. Через 25 ч содержание Fe оставалось ниже 10 мг/л, а Cu снизилось до 3,4 г/л. Через 50 ч содержание Fe составило 3 мг/л, а содержание Cu снизилось до 1,8 г/л. Водородный показатель pH раствора составил 4,1. Содержимое химического стакана фильтровали, а остаток высушивали в течение 16 ч при 105°C. После сушки извлекали 128 г сухого вещества, состав которого приведен ниже.

Элемент	Состав, % (мас.)
Ni	69
Cu	14
Fe	2,5
Co	<0,1
Mn	<0,1

В этом случае в ходе гидролиза металлический реагент, целиком состоящий из Ni, не вводит Cu и Fe. Следовательно, эффективность удаления Cu и Fe из раствора может быть рассчитана как отношение количества Cu и Fe в остатке к количеству Cu и Fe в поступающем неочищенном растворе. Для Cu это отношение составляло 80%, а для Fe – 99,8%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления Cu и Fe из кислотного водного раствора, также содержащего один или несколько из Ni и Co, включающий этапы:

- добавление металлического реагента, содержащего один или несколько из Ni и Co, в упомянутый кислотный раствор в окислительных условиях, тем самым нейтрализуя упомянутый кислотный раствор и образуя осадок, содержащий Cu и Fe, в котором по меньшей мере часть Cu и Fe находится в форме гидроксида; и

- отделение осадка Cu и Fe от упомянутого раствора, с получением раствора, обедненного по Cu и Fe.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый кислотный водный раствор содержит HCl или H₂SO₄.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что упомянутым металлическим реагентом является металлический сплав.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что упомянутый металлический реагент не содержит серы.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что упомянутый металлический реагент находится в форме металлического порошка.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что упомянутый металлический порошок имеет гранулометрический состав с эквивалентным диаметром частиц d₉₀ менее 500 мкм, или частицы имеют средний эквивалентный диаметр частиц d₅₀ менее 200 мкм.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что упомянутые окислительные условия достигаются путем добавления H₂O₂ и/или O₂-содержащего газа.

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что упомянутый способ осуществляют при атмосферном давлении.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что на упомянутом этапе добавления металлического реагента упомянутый раствор после нейтрализации имеет показатель pH выше 2,0 при условии, что упомянутый кислотный водный раствор содержит HCl, или показатель pH выше 3,5 при условии, что упомянутый кислотный водный раствор содержит H₂SO₄.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что упомянутый металлический реагент добавляют в упомянутый кислотный раствор в стехиометрическом избытке по отношению к общему количеству свободной кислоты в упомянутом растворе и упомянутой кислоты, образующейся в реакциях осаждения.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что упомянутый осадок, содержащий Cu и Fe, также содержит непрореагировавший металлический реагент.

12. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что упомянутый кислотный водный раствор получают путем выполнения этапа кислотного выщелачивания твердого исходного материала, содержащего Cu, Fe и по меньшей мере один из Ni и Co.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что упомянутый осадок, содержащий Cu и Fe, по меньшей мере частично возвращают на упомянутый этап кислотного выщелачивания твердого исходного материала.

14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что упомянутый твердый исходный материал и упомянутый металлический реагент имеют одинаковый состав.

15. Способ по любому из пп. 1-14, отличающийся тем, что упомянутый твердый исходный материал или упомянутый металлический реагент входят в состав аккумуляторных батарей, отработанных аккумуляторных батарей, лома аккумуляторных батарей и/или отходов производства аккумуляторных батарей.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления Cu и Fe из кислотного водного раствора, также содержащего один или несколько из Ni и Co, включающий этапы:

- добавление металлического реагента, содержащего один или несколько из Ni и Co, в упомянутый кислотный раствор в окислительных условиях, тем самым нейтрализуя упомянутый кислотный раствор и образуя осадок, содержащий Cu и Fe, в котором по меньшей мере часть Cu и Fe находится в форме гидроксида, и при этом упомянутый металлический реагент находится в форме металлического порошка; и

- отделение осадка Cu и Fe от упомянутого раствора, с получением раствора, обедненного по Cu и Fe.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый кислотный водный раствор содержит HCl или H₂SO₄.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что упомянутым металлическим реагентом является металлический сплав.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что упомянутый металлический реагент не содержит серы.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что упомянутый металлический порошок имеет гранулометрический состав с эквивалентным диаметром частиц d₉₀ менее 500 мкм, или частицы имеют средний эквивалентный диаметр частиц d₅₀ менее 200 мкм.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что упомянутые окислительные условия достигаются путем добавления H₂O₂ и/или O₂-содержащего газа.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что упомянутый способ осуществляют при атмосферном давлении.

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что на упомянутом этапе добавления металлического реагента упомянутый раствор после нейтрализации имеет показатель pH выше 2,0 при условии, что упомянутый кислотный водный раствор содержит HCl, или показатель pH выше 3,5 при условии, что упомянутый кислотный водный раствор содержит H₂SO₄.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что упомянутый металлический реагент добавляют в упомянутый кислотный раствор в стехиометрическом избытке по отношению к общему количеству свободной кислоты в упомянутом растворе и упомянутой кислоты, образующейся в реакциях осаждения.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что упомянутый осадок, содержащий Cu и Fe, также содержит непрореагировавший металлический реагент.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что упомянутый кислотный

водный раствор получают путем выполнения этапа кислотного выщелачивания твердого исходного материала, содержащего Cu, Fe и по меньшей мере один из Ni и Co.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что упомянутый осадок, содержащий Cu и Fe, по меньшей мере частично возвращают на упомянутый этап кислотного выщелачивания твердого исходного материала.

13. Способ по любому из пп. 1-12, отличающийся тем, что упомянутый твердый исходный материал и упомянутый металлический реагент имеют одинаковый состав.

14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что упомянутый твердый исходный материал или упомянутый металлический реагент входят в состав аккумуляторных батарей, отработанных аккумуляторных батарей, лома аккумуляторных батарей и/или отходов производства аккумуляторных батарей.