

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491565 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.10.08

(51) Int. Cl. C01G 53/10 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.12.20

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

(31) 21216032.9

(32) 2021.12.20

(33) EP

(86) PCT/EP2022/086839

(87) WO 2023/118037 2023.06.29

(71) Заявитель:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:

Рондас Франсис, Лёйтен Ян, Росен
Йорис, Де Мор Ваннес, Шурманс
Мартен (BE)

(74) Представитель:

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

(57) Настоящее изобретение предлагает способ получения раствора сульфата никеля высокой чистоты, включающий этапы: i) предоставление водного исходного раствора, содержащего никель, кобальт, кальций и магний; ii) экстрагирование кобальта, кальция и, по меньшей мере частично, магния из упомянутого водного исходного раствора с использованием первой органической фазы, содержащей первый экстрагент на основе алкилфосфора, с получением тем самым водного раствора сульфата никеля высокой чистоты, содержащего никель и магний; iii) экстрагирование магния из упомянутого водного рафинатного раствора, содержащего никель и магний, с использованием второго растворителя, содержащего второй экстрагент на основе алкилфосфора, с получением тем самым водного раствора сульфата никеля высокой чистоты, содержащего никель и магний; iv) отделение первого загруженного растворителя, содержащего кобальт, кальций и магний, водным раствором, содержащим минеральную кислоту.

A1

202491565

202491565

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Область техники

Настоящее изобретение имеет отношение к новому способу получения водного раствора сульфата никеля высокой чистоты, который может быть подвергнут дальнейшей обработке в кристаллизационной установке для получения кристаллов сульфата никеля высокой чистоты, имеющих чистоту, достаточную для использования при химическом осаждении слоев металлического никеля или в производстве материалов аккумуляторов.

Введение

Развитие литий-ионных аккумуляторных батарей и, в частности, использование никель-марганец-кобальтовых и никель-кобальт-алюминиевых катодных материалов, увеличило спрос на сульфат никеля высокой чистоты, как в твердом виде, так и в растворе. Действительно, примеси в катодных материалах сильно влияют на эксплуатационные качества аккумуляторных батарей. Таким образом, много усилий было направлено на производство сульфата никеля высокой чистоты с использованием промышленно жизнеспособного процесса.

В этом отношении в заявке на патент США 2014/322,109 предложен способ получения сульфата никеля высокой чистоты, имеющего низкие уровни примесей, в частности, магния и хлорида, путем введения этапа селективного осаждения сульфида никеля, и повторного растворения сульфида никеля в раствор сульфата никеля. Этот раствор далее очищают путем экстрагирования растворителем для удаления примесей кобальта и магния, регулируя концентрацию кислого органического экстрагента и pH или концентрацию кислоты во время обработки. Описанная стратегия обработки сложна для концентрированных растворов сульфата никеля, поскольку она требует промежуточного осаждения и повторного растворения основной массы никеля с последующим экстрагированием растворителем для удаления примесей кобальта и магния. Особенно опасен этап сульфида никеля из-за риска образования сероводорода. Более того, экстрагирование растворителем используется только для удаления кобальта и магния, хотя необработанное никелевое сырье обычно содержит гораздо больше примесей.

CN 107 162 067 имеет отношение к переработке твердых отходов и, в частности, раскрывает способ переработки сульфата никеля высокой чистоты из отработанных никельсодержащих аккумуляторных батарей. Упомянутый способ включает этапы

разборки никельсодержащих отработанных аккумуляторных батарей на аккумуляторный порошок, растворения аккумуляторного порошка кислотой с получением металлсодержащего раствора, добавления сульфата щелочного металла, удаления железа с использованием процесса окислительного осаждения, дальнейшего удаления примесей с использованием процесса экстрагирования растворителем для получения магнийсодержащей никелевой жидкости, пропускания магнийсодержащей никелевой жидкости через обменные колонны с хелатирующей смолой для селективной адсорбции ионов никеля и оставления богатого магнием раствора, вытекающего для обработки, десорбции ионов никеля для получения раствора сульфата никеля, выпаривания раствора сульфата никеля, охлаждения, кристаллизации, фильтрации и, наконец, сушки для получения очищенного продукта сульфата никеля. Благодаря этому длительному и сложному процессу гарантируется, что переработанный сульфат никеля представляет собой продукт высокой чистоты с содержанием никеля до 99,5% и выше, тогда как содержание примесей, то есть магния, составляет менее чем 0,005%. Однако для удаления меди, марганца и кобальта на отдельных этапах предлагаются три различных установки экстрагирования растворителем. Помимо высоких инвестиционных затрат, другие примеси, такие как кальций и магний, даже не предполагается удалять. Наконец, никель извлекают путем адсорбции на смоле, что требует четвертого этапа разделения и расхода нейтрализующего реагента, эквивалентного количеству адсорбированных ионов металла. В целом, описанный процесс считается непростым и неэффективным.

В EP 1 252 345 описан способ экстрагирования кобальта из кобальт-никелевого раствора растворителем, насыщенным никелем, с целью получения потока очищенного сульфата никеля. Однако непонятно, как удалять примеси, такие как кальций и магний, до очень низких уровней, чтобы получить очищенный раствор сульфата никеля для химического осаждения или применения в аккумуляторных батареях. Скорее всего, речь идет о разработке процесса экстрагирования растворителем, в котором можно избежать образования нерастворимых двойных солей сульфата аммония и сульфата никеля.

В EP 2 784 166 описан способ получения чистого раствора сульфата никеля в несколько технологических этапов, включая этап сульфуризации, этап повторного растворения, этап очистки осаждением и этап экстрагирования растворителем. В частности, этапы сульфуризации и повторного растворения являются дорогостоящими операциями с использованием сульфидирующего реагента и получением промежуточного сульфида никеля; оба продукта токсичны и могут привести к образованию высокотоксичного газообразного сероводорода при контакте и реакции с минеральными кислотами. В конечном итоге очищенный раствор сульфата никеля все еще содержит

50 мг/л примеси магния, что слишком много для сульфата никеля аккумуляторного качества, что свидетельствует о недостаточной селективности предлагаемого процесса.

В EP 3 733 884 описан способ экстрагирования растворителем, который позволяет селективно отделять магний от кислого водного раствора серной кислоты. Способ экстрагирования растворителем включает в себя приведение кислого водного раствора серной кислоты, содержащей никель, кобальт и магний, в контакт с органическим растворителем для селективного извлечения магния в органический растворитель при очень специфических условиях экстрагирования: либо экстрагировать магний при довольно низком $\text{pH}=1,5-2$ концентрированным растворителем, т.е. содержащем от 40% до 60% алкилфосфоновой кислоты в качестве экстрагирующего растворителя, или при более высоком $\text{pH}=2,0-2,5$ – растворителем, содержащем более низкую концентрацию экстрагирующего растворителя, т.е. от 20% до 50% алкилфосфоновой кислоты. Этот процесс направлен только на удаление магния, и не отделяет кобальт от раствора никеля. Примечательно, что из раствора сульфата никеля было удалено не более 46% магния, при этом уже около 9% никеля было соэкстрагировано при тех же условиях экстрагирования. В таких условиях достигается коэффициент разделения Mg/Ni всего от 8 до 23. При снижении концентрации экстрагента в используемом растворителе ниже чем 40% (об.) был получен более высокий коэффициент разделения Mg/Ni до 35, но со значительно меньшим удалением магния, т.е. ниже чем 28%.

В EP 3 222 735 раскрыт способ отделения кобальта и магния из никельсодержащего исходного раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции, в которой используемый органический растворитель содержит алкилфосфиновую кислоту в качестве экстрагирующего агента. Как кобальт, так и магний экстрагируются вместе с некоторым количеством никеля. Никель сначала вымывают из загруженного растворителя кислым раствором. Поскольку полученный раствор никеля может содержать некоторое количество кобальта, его возвращают в исходный раствор. Далее магний вымывают из растворителя кислым раствором. Полученный раствор магния может содержать некоторое количество кобальта, и обрабатывается в другом месте. Кобальт извлекают из растворителя разбавленным водным раствором кислоты для образования раствора, обедненного кобальтом. Помимо кобальта и магния, упомянутый патент не касается удаления других металлических примесей из раствора сульфата никеля, таких как кальций, цинк, кадмий, медь, марганец и железо. Также в нем не уточняется, как достичь желаемого pH для экстрагирования кобальта и магния из раствора сульфата никеля, учитывая высвобождение кислых протонов во время экстрагирования кислым экстрагирующим растворителем.

Когда в качестве экстрагирующего растворителя используется ЕНЕНРА, также известный как РС88А, поведение при экстрагировании магния или кальция аналогично поведению по отношению к никелю.

В JP 10-310437 раскрыт пример разделения никеля и кобальта путем экстрагирования кобальта вместе с другими примесями, такими как кальций, медь, цинк, железо и магний, путем экстрагирования растворителем с использованием РС88А в качестве экстрагента. Когда раствор, содержащий никель в высокой концентрации, подвергается экстрагированию растворителем, возникает проблема, заключающаяся в том, что эффективность экстрагирования магния или кальция снижается. Отмечена сложность удаления магния из раствора сульфата никеля. Конечная выходная концентрация примесей в очищенном растворе сульфата никеля по-прежнему составляла от 3 мг/л до 26 мг/л кобальта, от 2 мг/л до 7 мг/л кальция и от 10 мг/л до 27 мг/л магния при содержании никеля от 90 г/л до 117 г/л. Данное изобретение решает проблему недостаточного экстрагирования кальция путем выбора рабочих условий, которые благоприятствуют извлечению кальция, но в то же время снижают извлечение магния. Это компенсируется внедрением дополнительного и отдельного экстрагирования магния растворителем с более благоприятным экстрагирующим реагентом и более благоприятными условиями эксплуатации.

В JP 2021/031729 показана обработка раствора необработанного сульфата никеля в одном процессе экстрагирования растворителем, где из раствора сульфата никеля одновременно пытаются удалить весь кобальт, магний и кальций. Соотношение количества никеля, загруженного в растворитель, и концентрации кобальта в растворе сульфата никеля необходимо варьировать в зависимости от степени желаемого удаления примесей. Однако из примеров видно, что удалить все загрязнения невозможно, поскольку очищенный раствор сульфата никеля все еще содержит от 1 мг/л до 60 мг/л кобальта, от 1 мг/л до 20 мг/л магния и от 1 мг/л до 15 мг/л кальция. Кроме того, удаление магния кажется незначительным, поскольку начальная концентрация магния в неочищенном растворе сульфата никеля очень низка, всего от 19 мг/л до 31 мг/л магния по сравнению с очень высокой концентрацией кобальта от 8 г/л до 12 г/л. Этот принцип совместной экстрагирования следов магния, даже неполного, вместе с большим количеством кобальта свидетельствует о том, что обязательно используется большое количество никеля в растворителе. Только предполагается, что магний может быть лучше удален при увеличении количества никеля в загруженном растворителе по сравнению с концентрацией кобальта в неочищенном растворе сульфата никеля.

В аналогичном патенте JP 2021/031730 утверждается, что количество магния,

сообщаемое в элюат кобальта путем совместного экстрагирования растворителем, может зависеть от выбранного количества никеля в растворителе по сравнению с концентрацией кобальта, присутствующего в неочищенном растворе сульфата никеля. Те же самые примеры, что и в JP 2021/031729. Очищенный раствор сульфата никеля все еще может содержать примеси от 1 мг/л до 60 мг/л кобальта, от 1 мг/л до 20 мг/л магния и от 1 мг/л до 15 мг/л кальция. И сообщаемое количество магния, совместно экстрагированного в кобальтовый элюат, очевидно, может варьироваться.

В патенте США 6,149,885 описан процесс, в котором примеси, такие как кобальт, кальций, медь и цинк, удаляются из неочищенного раствора сульфата никеля путем экстрагирования растворителем. Раскрыт способ загрузки никеля в растворитель, который впоследствии может быть использован для удаления примесей из неочищенного раствора сульфата никеля. Однако магний удаляется лишь в незначительной степени. В одном примере в очищенном растворе сульфата никеля все еще остается 34 мг/л магния, который обычно считается слишком загрязненным для сульфата никеля аккумуляторного качества. В другом примере в очищенном растворе сульфата никеля остается даже 354 млн^{-1} магния по отношению к 100% никеля. Удаление других металлов, таких как кадмий и марганец, из раствора сырого сульфата никеля даже не рассматривается.

В JP 2021/105206 раскрыт метод экстрагирования растворителем, который может улучшить разделяемость никеля и кобальта на этапе извлечения никеля. Представленный метод экстрагирования растворителем включает этап извлечения никеля, на котором кислотный экстрагент, содержащий никель и кобальт, и кислоту вводят в контакт для обратного экстрагирования никеля для получения жидкости для извлечения никеля. Температура экстрагирования на этапе извлечения никеля установлена на уровне 47-60°C. Поскольку температура экстрагирования на этапе извлечения никеля установлена на уровне 47°C или выше, скорость распределения кобальта в органическом растворителе может быть увеличена при сохранении низкой скорости распределения никеля в органическом растворителе, так что разделяемость между никелем и кобальтом может быть улучшена. Несмотря на то, что в JP 2021/105206 показано, что на количество магния и кальция в растворе никеля влияет процесс экстрагирования для отделения никеля от кобальта, в нем не описывается, как оптимально снизить количество примесей магния и кальция в упомянутом растворе никеля.

В заявке на патент США US 2008/000,3154 описана двухэтапная схема экстрагирования растворителем для селективного удаления примесных металлов, таких как цинк и кобальт, из ценного металла, никеля. Для селективного извлечения цинка в системе Суапех 272 должно быть достаточное разделение цинка и кобальта. Аналогично

для кобальта и никеля коэффициент разделения должен иметь достаточную величину для получения чистого никелевого продукта. Процесс экстрагирования примесных металлов растворителем проводится при температуре от 80°C до 100°C. Таким образом, становится понятно, что кобальт можно избирательно экстрагировать из никеля; и что любое железо, медь, цинк, марганец и магний полностью экстрагируются совместно с кобальтом. Никакого дальнейшего удаления примесей из никеля не рекомендуется, поскольку считается, что такие примеси присутствуют в очень низких концентрациях.

В итоге, существует потребность в простом и практичном методе, с использованием которого можно получить сульфат никеля высокой чистоты с низким содержанием кобальта, кальция, магния и других примесей, и который приводит к получению сульфата никеля, который можно использовать в прикладных задачах, требующих высокой чистоты, таких как химическое осаждение слоев металлического никеля или в качестве предшественника катодных материалов для аккумуляторных батарей. Целью настоящего изобретения является создание нового способа получения раствора сульфата никеля высокой чистоты из водного раствора никеля, содержащего кобальт, магний и кальций и, факультативно, примеси, такие как железо, цинк, медь, кадмий и марганец. Кроме того, целью настоящего изобретения является возможность легкого производства сульфата никеля стабильного качества. Наконец, целью настоящего изобретения является предложить способ, который позволяет получать обогащенный кобальтом водный раствор, пригодный для дальнейшей переработки необработанного никелевого сырья.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает решение по меньшей мере одной из вышеупомянутых проблем путем предоставления способа получения раствора сульфата никеля высокой чистоты, как описано в пункте 1 формулы изобретения.

Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что элементы кобальт, цинк, марганец, кадмий, алюминий, медь, кальций, а также магний, если они присутствуют, полностью отделяют от никеля. Настоящее изобретение состоит из двухэтапного процесса экстрагирования растворителем, в котором все упомянутые примеси, за исключением магния, полностью удаляются на первом этапе, а остаточный магний удаляется на втором этапе.

Весь процесс согласно настоящему изобретению эффективен в том смысле, что он обеспечивает раствор никеля высокой чистоты, т.е. по меньшей мере 99,8% (ат.) никеля относительно содержания металла в упомянутом растворе, избегая при этом потерь материалов благодаря минимальному совместному экстрагированию матричного

элемента, которым является никель; таким образом можно избежать образования сложных никельсодержащих смесей. По существу, способ согласно настоящему изобретению является экологически чистым. Стратегия обработки такова, что предотвращается присутствие в конечном растворе сульфата никеля нежелательных ионов, происходящих из используемых в процессе рафинирования никеля реагентов, таких как кальция из кальциевых оснований, натрия из натриевых оснований и хлоридов из соляной кислоты. Таким образом, раствор сульфата никеля, полученный представленным способом, легко подвергается дальнейшей обработке путем кристаллизации или распылительной сушки для образования кристаллов или гранул сульфата никеля, соответственно, которые легко транспортируются. Преимуществом настоящего изобретения является также то, что настоящее изобретение позволяет производить элюат, обогащенный кобальтом, который можно далее обрабатывать отдельно, например, для производства солей кобальта высокой чистоты, таких как хлорид кобальта, сульфат кобальта или других. Заявляемый процесс прост, экологически чист и позволяет получить сульфат никеля высокой чистоты.

Описание фигур

В качестве дополнительных указаний включены фигуры для лучшего понимания сущности настоящего изобретения. Упомянутые фигуры предназначены для облегчения описания изобретения, и никоим образом не предназначены для ограничения изобретения, раскрытого в настоящем описании. Фигуры и условные обозначения, содержащиеся в них, имеют значения, обычно понятные специалисту в области техники, к которой принадлежит настоящее изобретение.

На Фигуре 1 схематически показан процесс согласно первому аспекту настоящего изобретения.

Подробное описание изобретения

Если не указано иное, все термины, используемые при раскрытии настоящего изобретения, включая технические и научные термины, имеют значения, обычно понимаемые специалистом в той области техники, к которой имеет отношение настоящее изобретение. В качестве дополнительных указаний включены определения терминов для лучшего понимания сути настоящего изобретения.

При использовании в настоящем документе следующие термины имеют следующие значения:

Термины в единственном числе, используемые в настоящем документе, имеют отношение как к единственному, так и ко множественному числу, если из контекста явно не следует иное. Например, "отделение" имеет отношение к одному или более чем одному отделению.

Термин "приблизительно", используемый в настоящем описании для обозначения измеряемой величины, такой как параметр, количество, временная продолжительность и т.п., подразумевает, что он охватывает вариации +/-20% или менее, предпочтительно +/-10% или менее, более предпочтительно +/-5% или менее, еще более предпочтительно +/-1% или менее, и еще более предпочтительно +/-0,1% или менее от указанного значения, при условии, что такие изменения являются приемлемыми для выполнения в раскрытом изобретении. Однако следует понимать, что значение, к которому относится модификатор "приблизительно", само по себе также конкретно раскрыто.

Термины "содержать", "содержащий", а также "содержит" и "состоящий из", используемые в настоящем описании, являются синонимами терминов "включать", "включающий", "включает" или "содержать", "содержащий", "содержит", и являются включающими или открытыми терминами, которые указывают на наличие по меньшей мере того, что следует далее, и не исключают присутствия дополнительных, неперечисленных, компонентов, отличительных признаков, элементов, членов или этапов, известных в данной области техники или раскрытых здесь.

Перечисление числовых диапазонов по конечным точкам включает все числа и дроби, входящие в этот диапазон, а также указанные конечные точки. Все проценты следует понимать как процент по массе, сокращенно "% (мас.)", или как объемный процент, сокращенно "% (об.)", или как атомный процент, сокращенно "% (ат.)", если не указано иное или если другое значение очевидно для специалиста в данной области техники из его использования и в контексте, в котором оно используется.

Что касается органической фазы, то для обозначения ее компонентов или целого используются следующие термины:

i) "Экстрагент", или экстрагирующий растворитель, представляет собой активный компонент органической фазы, который экстрагирует частицы металла в органическую фазу путем химического связывания с ней и образования комплекса металл-экстрагент, который в органической фазе растворим лучше, чем в водной фазе.

ii) "Разбавитель" представляет собой органическую молекулу или, как правило, смесь различных органических молекул, добавляемых в органическую фазу для разбавления экстрагента и обеспечения растворения металлокомплексов, улучшения физических свойств органической фазы (особенно явления разделения фаз) и снижения его стоимости, поскольку разбавители обычно дешевле экстрагентов. Разбавителями часто являются фракции керосина, а также алифатические или ароматические углеводороды, нефтены и т.д., или их смеси.

iii) Органическая фаза также может содержать "модификатор". Модификатор

иногда добавляют для улучшения растворимости металлокомплексов в органической фазе, для изменения физических свойств растворителя, чтобы избежать образования осадка или образования третьей фазы, поскольку эти явления нежелательны при экстрагирования растворителем. Модификатор также можно добавлять для предотвращения химического разложения экстрагента или разбавителя. Однако модификаторы могут ухудшать селективность органической фазы, поскольку они могут участвовать в образовании комплекса металлов с экстрагентом.

iv) "Органическая фаза" представляет собой еще один термин, используемый для идентификации "растворителя" или "смеси растворителей", и включает смесь экстрагента (экстрагентов), разбавителя (разбавителей) и факультативно модификатора (модификаторов).

"Селективность" S экстрагента по отношению к одному металлу по сравнению с другим можно выразить как отношение коэффициентов распределения D для обоих металлов:

$$S_{Mg/Ni} = D_{Mg}/D_{Ni}.$$

Под "коэффициентом распределения" металла понимают соотношение равновесных концентраций этого металла в органической фазе и того же металла в водной фазе, соответственно:

$$D_M = [M]_O/[M]_A,$$

где M представляет собой металл, такой как никель или магний, O относится к органической фазе, а A относится к водной фазе.

В контексте настоящего изобретения термин "контур экстрагирования растворителем" следует понимать как синоним термина "экстрагирование растворителем", "процесс экстрагирования растворителем", "контур растворителя" или "контур экстрагирования растворителем" и он относится к серии из одной или нескольких секций экстрагирования растворителем, каждая из которых состоит из одного или нескольких этапов экстрагирования растворителем. В то время как каждая секция экстрагирования может работать с различным набором параметров процесса, таких как температура, профиль pH и соотношение растворитель-вода, в контуре экстрагирования растворителем используется только одна и та же самая органическая фаза. Состав органической фазы контура экстрагирования растворителем фиксирован и характеризуется одним набором параметров, таких как тип экстрагента, тип разбавителя и соотношение экстрагент-разбавитель.

В первом аспекте настоящее изобретение предлагает способ получения раствора сульфата никеля высокой чистоты, включающий этапы:

i) предоставление водного исходного раствора, содержащего никель, кобальт, кальций и магний и, в случае присутствия, цинк, марганец, кадмий и/или медь;

ii) экстрагирование кобальта, кальция и, по меньшей мере частично, магния из упомянутого водного исходного раствора с использованием первой органической фазы, содержащей первый экстрагент на основе алкилфосфора (I) и первый разбавитель, с получением тем самым водного рафинатного раствора (A1), содержащего никель, остаточное количество магния и обогащенную кобальтом органическую фазу (O1), которая обычно содержит кальций, магний и никель и, в случае присутствия, цинк, медь, кадмий и марганец; и

iii) экстрагирование магния из упомянутого водного рафинатного раствора (A1) с использованием второй органической фазы (O2), содержащей второй экстрагент на основе алкилфосфора (II) и второй разбавитель, с получением тем самым обедненного магнием водного раствора сульфата никеля высокой чистоты (A2) и обогащенной магнием органической фазы.

Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что элементы кобальт, магний, кальций и, кроме того, цинк, марганец, кадмий, железо, алюминий и медь, в случае их присутствия, полностью отделяются от никеля в одном единственном процессе. В результате этого процесса получают водный раствор сульфата никеля высокой чистоты, содержащий никель с концентрацией от 40 г/л до 200 г/л и магний с концентрацией не более 10 мг/л (A2), две нагруженные органические фазы, т.е. органическую фазу, обогащенную кобальтом (O1), содержащую кальций, магний и никель, и, в случае их присутствия, цинк, медь, кадмий и марганец, и обогащенную магнием органическую фазу, содержащую никель и магний (O2). Предпочтительно упомянутый водный раствор сульфата никеля высокой чистоты содержит не более 5 мг/л магния, и еще более предпочтительно – не более 1 мг/л. Упомянутая первая и упомянутая вторая органические фазы могут содержать модификатор.

Упомянутый водный рафинатный раствор A1 содержит сульфат никеля вместе с магнием в концентрации от 20 мг/л до 20 г/л, предпочтительно от 20 мг/л до 2 г/л, и более предпочтительно от 20 мг/л до 500 мг/л.

Обычно остаточное содержание магния в полученном водном рафинатном растворе (A1) слишком велико для процессов обеспечения высокой чистоты, и поэтому его подвергают второму этапу экстрагирования растворителем.

Этапы экстрагирования растворителем ii) и iii) могут быть выполнены в любом подходящем устройстве, и не имеют конкретных ограничений. Оборудование для экстрагирования растворителем обычно включает по меньшей мере одно или несколько

устройств, включающих в себя смеситель-отстойник, колонный контактор, центробежный контактор или контактор любого другого типа. Предпочтительно экстрагирование выполняют в противоточной конфигурации.

Предпочтительно настоящее изобретение далее предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, также включающий этап iv), в ходе которого упомянутую обогащенную кобальтом органическую фазу (O1), содержащую кальций, магний и никель и, в случае их присутствия, цинк, медь, кадмий и марганец, отделяют водным раствором, содержащем минеральную кислоту. Это эффективно приводит к элюированию кобальта, кальция, магния и, в случае их присутствия, цинка, меди, кадмия и марганца из упомянутого первого растворителя. Предпочтительно упомянутая минеральная кислота представляет собой одну или несколько кислот, выбранных из группы, включающей: плавиковую кислоту, соляную кислоту, бромистоводородную кислоту, йодистоводородную кислоту, азотную кислоту, фосфорную кислоту, серную кислоту, борную кислоту и перхлорную кислоту. Более предпочтительно упомянутая минеральная кислота представляет собой одну или несколько кислот, выбранных из группы, включающей: соляную кислоту, бромистоводородную кислоту, азотную кислоту, фосфорную кислоту и перхлорную кислоту. В другом варианте осуществления настоящего изобретения упомянутая минеральная кислота представляет собой серную кислоту. Наиболее предпочтительно упомянутой минеральной кислотой является соляная кислота. Это позволяет получить из упомянутого первого растворителя концентрированный раствор элюата, содержащий кобальт, кальций, магний и, в случае их присутствия, цинк, медь, кадмий и марганец.

Этап отделения может быть выполнен в любом пригодном устройстве, и не имеет конкретных ограничений. Оборудование для отделения обычно включает по меньшей мере одно или несколько устройств, включающих в себя смеситель-отстойник, колонный контактор, центробежный контактор или контактор любого другого типа. Предпочтительно отделение выполняют в противоточной конфигурации.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый водный исходный раствор, содержащий никель, кобальт, кальций, магний и факультативно цинк, медь, кадмий и марганец, получают путем удаления железа и/или алюминия из насыщенного выщелачивающего раствора, содержащего никель, кобальт, магний и железо и/или алюминий и факультативно кальций, цинк, медь, кадмий и марганец. Упомянутое железо и/или алюминий можно успешно удалить путем добавления основного реагента, такого как гидроксид или другой реагент, к упомянутому водному раствору, тем самым

образуя осадок гидроксида железа и/или алюминия. Потенциально, на этапе удаления железа и/или алюминия можно включить добавление окислителя, такого как, например, кислород или перекись водорода.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием кальциевого основания, такого как гидроксид кальция, оксид кальция, карбонат кальция, бикарбонат кальция или любой другой кальцийсодержащий основной реагент. Использование кальциевого основания является предпочтительным, поскольку на этом этапе процесса кальций образует сульфат кальция, также называемый гипсом, с низкой растворимостью в воде. Следовательно, использование избыточного количества кальциевого основания не ухудшает чистоту полученного раствора сульфата никеля. Лишь ограниченное количество кальция останется в растворе никеля, который направляется на этап ii) экстрагирования растворителем. Последний процесс разработан таким образом, чтобы обеспечить полное удаление кальция из раствора никеля. Образование сульфата кальция при осаждении железа и/или алюминия повышает фильтруемость осадка железа и/или алюминия. Следовательно, может быть предпочтительным, чтобы кальциевое основание использовалось в стехиометрическом избытке относительно количества примесей железа и/или алюминия, присутствующих в упомянутом водном исходном растворе, содержащем никель, кобальт, магний и железо и/или алюминий.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используемое основание может представлять собой гидроксид или карбонат никеля либо любой другой никельсодержащий основной реагент, благодаря чему в раствор сульфата никеля вводятся полезные ионы никеля. Другими предпочтительными никелевыми основаниями являются бикарбонат никеля и гидроксисульфат никеля.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используемое основание может представлять собой гидроксид или карбонат магния либо любой другой магнийсодержащий основной реагент, поскольку магний эффективно и действительно удаляют на последующих этапах способа, соответствующего настоящему изобретению. Другими предпочтительными магниевыми основаниями являются бикарбонат магния и гидроксисульфат магния.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения примеси, такие как железо и/или алюминий, могут быть отделены осаждением с использованием комбинации двух или нескольких осаждающих агентов, выбранных из кальциевого основания, магниевого основания и никелевого основания.

Кроме того, примеси, такие как железо и/или алюминий, можно удалить путем

осаждения в два или несколько этапов осаждения, при этом на каждом этапе осаждения можно использовать разные осаждающие реагенты. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на первом этапе осаждения используется никелевое основание, а на последующем этапе осаждения используется кальциевое основание.

Как альтернатива, примеси, такие как железо и/или алюминий, можно отделить другими методами, такими как нейтрализация. Однако использование щелочных оснований, таких как гидроксид натрия или гидроксид калия, приведет к внесению в водный исходный раствор примесей металлов, которые не могут быть экстрагированы последующими процессами экстрагирования растворителем, и, таким образом, может усложнить потенциальный процесс кристаллизации или грануляции в конце технологической схемы.

В другом варианте осуществления изобретения кальций уже присутствует в исходном растворе никеля, поступающем на этап ii) экстрагирования растворителем, поскольку он был введен с сырьем заранее или с использованием кальцийсодержащего реагента, такого как кальциевое основание, такого как гидроксид кальция, оксид кальция, карбонат кальция, бикарбонат кальция или другого Са-содержащего основного реагента перед поступлением на этап ii) экстрагирования растворителем.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый водный исходный раствор, полученный на этапе i), содержит никель в количестве по меньшей мере 60% (ат.) по отношению к общему содержанию металлов в упомянутом водном исходном растворе, и кобальт в количестве не более 40% (ат.) относительно общего содержания металлов в упомянутом водном исходном растворе. Предпочтительно упомянутый водный исходный раствор содержит никель в количестве по меньшей мере 70% (ат.) и кобальт в количестве не более 30% (ат.), более предпочтительно упомянутый водный исходный раствор содержит никель в количестве по меньшей мере 80% (ат.) и кобальт в количестве не более 20% (ат.), и наиболее предпочтительно упомянутый водный исходный раствор содержит никель в количестве по меньшей мере 90% (ат.) и кобальт в количестве не более 10% (ат.).

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый водный исходный раствор, полученный на этапе i), также содержит кальций, магний, цинк, медь, кадмий и марганец в суммарном количестве не более 25% (ат.) относительно общего содержания металлов в упомянутом водном исходном растворе. Предпочтительно

упомянутый водный исходный раствор также содержит кальций, магний, цинк, медь, кадмий и марганец в суммарном количестве не более 10% (ат.), и еще более предпочтительно в количестве не более 5% (ат.).

Таким образом, водный исходный раствор может происходить из всех видов ресурсов, таких как смешанные осадки гидроксидов, неочищенный сульфат никеля или любой другой тип пригодного ресурса, который пригоден сам по себе или который факультативно был переработан в подходящий исходный раствор. Эта обработка может включать этапы выщелачивания, селективного выщелачивания, растворения, осаждения и/или этапы предварительной обработки любого другого типа. Возможны комбинации упомянутых этапов. Например, в рамках этой технологической схемы можно переработать предварительно обработанный материал переработки аккумуляторных батарей, содержащий никель, кобальт, марганец и литий, для получения чистого раствора сульфата никеля, если в предварительную обработку включено по меньшей мере выщелачивание и в конечном итоге предварительное удаление лития. Как альтернатива, литий удаляют в конце этапа iii) с помощью, например, литий-ионообменных колонок.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутые экстрагенты, используемые на этапе ii) и этапе iii) содержат кислоты на основе алкилфосфора. Подходящие кислоты на основе алкилфосфора включают бис(2-этилгексил)фосфорную кислоту (D2ЕНРА), моно(2-этилгексиловый) эфир (2-этилгексил)фосфоновой кислоты (ЕНЕНРА, РС88А), бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (СYANEX272 или IONQUEST 290) и диизооктилфосфиновую кислоту (DOPA). Кислоты на основе алкилфосфора действуют как хелатирующие экстрагенты благодаря наличию в этих молекулах координационных атомов фосфора и кислорода. Среди элементов в водном растворе элемент, который образует соответствующее хелатное соединение с более высокой стабильностью, в большей степени способствует эффективности экстрагирования по сравнению с элементом, который с меньшей степенью вероятности образует хелатное соединение.

В случае использования в качестве экстрагента ЕНЕНРА (РС88А), поведение при экстрагировании магния и кальция аналогично поведению никеля. Следовательно, когда раствор, содержащий никель в высокой концентрации, подвергается экстрагированию растворителем, возникает проблема, заключающаяся в том, что эффективность экстрагирования магния и кальция снижается. Настоящее изобретение решает проблему недостаточного извлечения кальция путем выбора рабочих условий, которые благоприятствуют извлечению кальция, но в то же время снижают извлечение магния.

Последнее компенсируется внедрением дополнительного и отдельного экстрагирования магния растворителем с более выгодным вторым экстрагентом и более благоприятными для экстрагирования магния условиями эксплуатации.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый второй экстрагент (II) имеет более высокую селективность к магнию, чем указанный первый экстрагент (I). Другими словами, упомянутый второй экстрагент (II) имеет сродство к магнию, превышающее сродство упомянутого первого экстрагента (I). Более того, упомянутый второй экстрагент (II) обладает более высокой селективностью к магнию, чем к никелю. Наиболее предпочтительно второй экстрагент (II) содержит алкилфосфиновую кислоту, такую как IONQUEST 290.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый первый экстрагент (I) имеет более высокую селективность к кальцию по сравнению с никелем, чем упомянутый второй экстрагент (II). Другими словами, упомянутый первый экстрагент (I) имеет более высокое сродство к кальцию по сравнению с никелем, чем сродство упомянутого второго экстрагента (II) к кальцию по сравнению с никелем. Более того, упомянутый первый экстрагент (I) обладает более высокой селективностью к кальцию, чем к никелю. Наиболее предпочтительно упомянутый первый экстрагент (I) должен содержать алкилфосфоновую кислоту, такую как PC88A. Предпочтительно упомянутый первый экстрагент на основе алкилфосфора (I) содержит алкилфосфиновую кислоту и/или ее соли никеля, а упомянутый второй экстрагент на основе алкилфосфора (II) содержит алкилфосфиновую кислоту и/или ее соли никеля.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый первый и упомянутый второй разбавители представляют собой углеводород. В более общем смысле, можно использовать любой органический несмешивающийся с водой растворитель, способный растворять экстрагент. Следовательно, разбавитель не имеет конкретных ограничений. В качестве примеров разбавителей можно использовать соединения на основе керосина, которые могут быть алифатическими, нафтеновыми, ароматическими или даже их смесями.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутая первая органическая фаза, используемая на этапе ii), содержит упомянутый первый экстрагент (I) в количестве от 5% (об.) до 50% (об.) относительно общего объема упомянутой первой

органической фазы, и упомянутый первый разбавитель в количестве от 50% (об.) до 95% (об.) относительно общего объема упомянутой первой органической фазы. Более предпочтительно упомянутая первая органическая фаза содержит упомянутый первый экстрагент (I) в количестве от 30% (об.) до 40% (об.) и упомянутый первый разбавитель в количестве от 60% (об.) до 70% (об.).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутая вторая органическая фаза, используемая на этапе iii), содержит упомянутый второй экстрагент (II) в количестве от 5% (об.) до 50% (об.) относительно общего объема упомянутой второй органической фазы, и упомянутый второй разбавитель в количестве от 50% (об.) до 95% (об.) относительно общего объема упомянутой второй органической фазы. Более предпочтительно упомянутая вторая органическая фаза содержит упомянутый второй экстрагент (II) в количестве от 10% (об.) до 25% (об.), и упомянутый разбавитель в количестве от 75% (об.) до 90% (об.). Было установлено, что концентрация экстрагента в органической фазе позволяет обеспечить оптимальную экстракцию магния без потери технологичности растворителя.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутые экстрагенты, используемые на этапе ii) и этапе iii), нейтрализуются гидроксидом щелочного металла и предварительно загружаются никелем при высоком рН перед использованием для экстрагирования на этапе ii) и этапе iii), где органическую фазу, предварительно загруженную никелем, вводят в контакт с водным исходным раствором, содержащим примеси. В таком случае происходит реакция обмена, при которой элементы, которые экстрагируются с большей вероятностью, чем никель, переходят в растворитель, тогда как никель из органической фазы переносится в водную фазу. В результате, примеси удаляются из водного исходного раствора, одновременно увеличивая концентрацию никеля в полученном рафинатном растворе, что в значительной степени позволяет избежать введения щелочного металла из нейтрализующего реагента в основной технологический поток (рафинат). В качестве гидроксида щелочного металла можно использовать гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид аммония или тому подобное. Тем не менее, предпочтительно в качестве гидроксида щелочного металла используют гидроксид натрия.

Было установлено, что предварительная загрузка упомянутых экстрагентов, использованных на этапе ii) и этапе iii), никелем позволило добиться оптимального и улучшенного экстрагирования без потери технологичности экстрагента. Во время этого этапа предварительной загрузки частично нейтрализованный экстрагент, т.е. находящийся

в преобразованной щелочным металлом форме, заменяет щелочной металл, обычно натрий, в экстрагенте на никель из водного раствора сульфата никеля. Предпочтительно остаточное количество щелочного металла в предварительно загруженном растворителе находится на максимально низком уровне, чтобы ограничить перенос остаточного щелочного металла из предварительно загруженного растворителя в водный исходный раствор при экстрагирования примесей из этого раствора.

Часть никеля может быть заменена другим безвредным металлом, который будет обмениваться с примесями, экстрагируемыми из очищаемого водного раствора сульфата никеля. Это может быть щелочной металл, такой как натрий или калий, или аналогичный, например, аммоний. Однако, эти другие металлы могут способствовать экстрагированию таких металлов, присутствующих в подлежащем очистке водном растворе сульфата никеля, или даже загрязнять раствор сульфата никеля путем обмена на экстрагируемые примеси.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором перед экстрагированием упомянутые экстрагенты преобразуются в их соли никеля, соответствующие надлежащей конверсии экстрагента, и, таким образом, содержащие никель в количестве от 20% до 70% доступной экстрагентной способности, с остаточным натрием, составляющем концентрацию не более 2 г/л, предпочтительно не более 0,5 г/л, и более предпочтительно не более 0,1 г/л. Предпочтительно никель предварительно загружается в количестве от 25% до 60% доступной экстрагентной способности, а предпочтительно более 30% доступной экстрагентной способности, а остаточный натрий составляет максимальную концентрацию 0,5 г/л. Более предпочтительно никель предварительно загружается в количестве от 30% до 50% доступной экстрагентной способности, а остаточный натрий имеет концентрацию не более 0,1 г/л.

Таким образом, предпочтительная концентрация никеля в предварительно загруженном растворителе зависит от концентрации экстрагента и степени конверсии. Оба параметра определяются целевым рН исходного водного раствора и, таким образом, зависят от общего количества удаляемых примесей. Более высокая степень конверсии экстрагента приводит к более высокому уровню рН во время экстрагирования, что позволяет более эффективно извлекать примеси (и никель) из никельсодержащего исходного раствора, тогда как более низкая степень конверсии экстрагента приводит к более низкому уровню рН во время экстрагирования, что обеспечивает лучшую селективность по отношению к примесям по сравнению с никелем.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения

предварительно загруженный растворитель, содержащий никель и, возможно, некоторые другие металлы, такие как натрий, калий или другие, или другие катионы, такие как аммоний, может быть снова приведен в контакт с чистым никельсодержащим раствором, таким как сульфат никеля или раствор хлорида никеля, с целью дальнейшего обмена металлов натрия, калия, аммония или других в растворителе на никель из чистого никельсодержащего раствора. Операцию предварительной загрузки никеля можно проводить в два или несколько этапов, предпочтительно в противотоке, по меньшей мере, с чистым раствором сульфата никеля, чтобы очистить от растворителя возможно совместно экстрагированные щелочные металлы из использованного основания. В результате получается предварительно загруженный никелем растворитель, содержащий значительно меньше других металлов, который можно использовать на этапах экстрагирования ii) и iii), таким образом максимально избегая загрязнения водного раствора никеля нежелательными металлами.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый водный исходный раствор, поступающий на этап ii), имеет pH от 1,0 до 6,0 перед контактом с упомянутыми растворителями, содержащими экстрагент I, создавая химическое равновесие между водным раствором никеля и растворителем, более предпочтительно при pH от 2,0 до 5,5 и наиболее предпочтительно при pH от 3,0 до 5,0.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутое экстрагирование на этапе ii) осуществляют при температуре от 25°C до 70°C, предпочтительно от 30°C до 60°C, более предпочтительно от 30°C до 55°C или даже от 30°C до 50°C. Более предпочтительно упомянутое экстрагирование на этапе ii) выполняют при температуре от 35°C до 45°C. Авторы изобретения обнаружили, что извлечение кальция из раствора никеля улучшается при более низких температурах. Поэтому предпочтительно, чтобы температура экстрагирования на этапе ii) была ниже 50°C, и предпочтительно ниже 45°C. Однако при более низких температурах снижается эффективность извлечения кобальта. Поэтому предпочтительно, чтобы использовалась температура экстрагирования выше 25°C, предпочтительно выше 30°C и более предпочтительно выше 35°C. Таким образом наиболее предпочтительно температура экстрагирования на этапе ii) находится выше 25°C и ниже 45°C, предпочтительно выше 30°C и ниже 45°C, и более предпочтительно выше 35°C и ниже 45°C. В частности, упомянутая температура экстрагирования составляет 36°C, 38°C, 40°C, 42°C или 44°C либо любую промежуточную температуру.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый водный раствор рафината, полученный на этапе ii) и при переходе к этапу iii) имеет рН от 2,0 до 7,0 перед контактом с упомянутым вторым растворителем, содержащим экстрагент II, создавая химическое равновесие между водным раствором никеля и вторым растворителем, более предпочтительно при рН от 3,0 до 6,5, и наиболее предпочтительно при рН 4,0-6,0.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутое экстрагирование на этапе iii) осуществляют при температуре по меньшей мере 25°C, по меньшей мере 30°C, предпочтительно по меньшей мере 35°C и не более 80°C. Предпочтительно упомянутое экстрагирование на этапе iii) осуществляют при температуре от 40°C до 70°C или даже от 45°C до 65°C. Более предпочтительно упомянутое экстрагирование на этапе iii) осуществляют при температуре от 50°C до 60°C. Авторы изобретения обнаружили, что извлечение магния из раствора никеля улучшается при более высоких температурах экстрагирования. Тем не менее, предпочтительно, чтобы температура экстрагирования находилась ниже 80°C, ниже 70°C или ниже 65°C из соображений технологичности органического растворителя и связанных с этим аспектов безопасности органического растворителя.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутое экстрагирование на этапе iii) осуществляют при температуре выше, чем температура упомянутого экстрагирования на этапе ii). Предпочтительно температура на этапе iii) на по меньшей мере 5°C выше, чем температура на этапе ii), более предпочтительно на по меньшей мере 10°C выше, более предпочтительно на 10-20°C выше и наиболее предпочтительно на примерно 15°C выше.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый водный раствор сульфата никеля высокой чистоты, полученный после этапа iii), подвергается кристаллизации или грануляции. Предпочтительно сульфат никеля в упомянутом растворе сульфата никеля кристаллизуется, что позволяет провести дополнительный этап очистки. В случае грануляции пригоден любой метод гранулирования, известный специалисту, такой как, например, распылительная сушка.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором никель очищают от

упомянутой обогащенной кобальтом органической фазы и/или из упомянутой обогащенной магнием органической фазы. Чтобы извлечь этот совместно экстрагированный никель из загруженных органических фаз перед отправкой на извлечение примесей, его сначала избирательно очищают от этих растворителей путем промывания кислым раствором, например, раствором серной кислоты в воде. Никель выборочно очищают путем применения оптимальных условий pH, в частности, кислотности конечного очищающего раствора, а добавляемое количество кислоты адаптируется для достижения этого необходимого pH.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретение предлагает способ согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый этап отделения на этапе iv) проводят с помощью соляной кислоты. Упомянутый этап отделения позволяет элюировать никель с кобальтом, кальцием, магнием и, в случае их присутствия, цинком, медью, кадмием и марганцем из упомянутого первым загруженного растворителя (O1). Таким образом, экстрагент регенерируется с получением не содержащего металлов растворителя, который можно повторно использовать для экстрагирования или предварительной загрузки. Учитывая наличие кальция в растворе, полученном при отделении, предпочтительным является использование соляной кислоты. При отделении соляной кислотой образуется хлорид кальция, который легко растворяется в воде. Таким образом, содержание металла можно сконцентрировать из растворителя в водный раствор. Учитывая низкую растворимость сульфата кальция, использование серной кислоты может вызвать образование твердого осадка, нарушающего процесс экстрагирования растворителем.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутый раствор соляной кислоты имеет концентрацию по меньшей мере 50 г/л, и более предпочтительно концентрацию от 100 г/л до 300 г/л.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутое отделение на этапе iv) осуществляют при температуре от 40°C до 55°C, предпочтительно от 40°C до 50°C, и более предпочтительно при температуре около 45°C.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретение предлагает этап последующей обработки согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутый обедненный магнием высокочистый водный раствор сульфата никеля содержит никель в концентрации от 40 г/л до 180 г/л, и магний в концентрации не более 5 мг/л, предпочтительно не более 1 мг/л. Предпочтительно упомянутый водный раствор сульфата никеля высокой чистоты содержит кальций, кобальт, железо, алюминий, цинк, марганец и/или кадмий, каждый по отдельности, в количестве не более 15 мг/л,

предпочтительно в количестве не более 10 мг/л или даже не более 5 мг/л.

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает этап последующей обработки согласно первому аспекту настоящего изобретения, в котором упомянутую обогащенную кобальтом органическую фазу после отделения соляной кислотой на этапе iv) дополнительно промывают серной кислотой. Предпочтительно упомянутый растворитель промывают серной кислотой, содержащейся в водном растворе с концентрацией от 10 г/л до 200 г/л. Промывка серной кислотой позволяет удалить из растворителя ионы хлорида и, возможно, остаточные металлы, такие как железо или алюминий. Таким образом, растворитель регенерируется, и может быть повторно использован для экстрагирования после его предварительной загрузки.

В предпочтительном варианте осуществления, настоящее изобретение предлагает отделение второго растворителя, содержащего магний и никель, серной кислотой. Предпочтительно упомянутый растворитель промывают серной кислотой, содержащейся в водном растворе с концентрацией от 10 г/л до 200 г/л. Промывка серной кислотой позволяет также удалить из растворителя возможные остаточные металлы, такие как железо или алюминий. Таким образом, растворитель регенерируется, и может быть повторно использован для экстрагирования после его предварительной загрузки.

ПРИМЕРЫ

Для каждого этапа процесса дан пример для дальнейшего пояснения настоящего изобретения. Эти примеры основаны на экспериментально полученных данных, и никоим образом не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

Приготовление водного исходного раствора

Водный раствор фильтрата получали в результате выщелачивания неочищенного сырья NiSO₄. Этот раствор фильтрата подвергали обезжелезиванию путем нейтрализации Ni(OH)₂ с нейтрализацией Ca(OH)₂ на последующем этапе. Образовывался твердый осадок железа, который фильтровали, и отделяли от водного раствора. Составы водного раствора сульфата никеля до и после двухэтапной операции обезжелезивания приведены в представленной ниже таблице. Полученный водный исходный раствор, содержащий никель, кобальт, кальций, магний, медь, цинк и марганец, не содержал железа и алюминия, и поступал на установку экстрагирования растворителем.

Обезжелезивание	Ni	Co	Ca	Mg	Cu	Fe	Al	Zn	Mn	Na
	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)	(г/л)
До	130	2,81	0,610	1,93	0,221	0,964	0,163	0,769	0,202	0,453
После	120	2,58	0,610	1,75	0,170	0,000	0,000	0,710	0,187	0,406

Приготовление предварительно загруженного никелем экстрагента (I)

Первый растворитель получали путем объединения моно(2-этилгексилового) эфира (2-этилгексил)фосфоновой кислоты (PC88A) и углеводородного разбавителя Escaid 110 (ExxonMobil). Первый растворитель состоял из 36% (об.) PC88A и 64% (об.) углеводородного разбавителя. На двух последовательных этапах растворитель контактировал с водным раствором сульфата никеля высокой чистоты, содержащим 125 г/л никеля и 1,0 г/л натрия. В смеситель-отстойник добавляли раствор NaOH концентрацией 125 г/л в таком объеме, чтобы обеспечить получение предварительно загруженного растворителя, содержащего никель с концентрацией 11 г/л никеля. Это соответствует степени конверсии 36% от общей способности экстрагента. После одного этапа предварительной загрузки растворитель содержал 10,4 г/л никеля и 0,82 г/л натрия. После второго этапа предварительной загрузки получали растворитель, содержащий 10,8 г/л никеля и остаточную концентрацию натрия 0,12 г/л.

Извлечение кобальта, кальция и других примесей

Водный исходный раствор смешивали в несколько этапов с первым растворителем, содержащим PC88A, предварительно загруженным до 9,1 г/л никеля, для извлечения кобальта, кальция, цинка, меди, марганца и части магния при температуре 40°C. Экстракционная секция состоит из четырех последовательных смесителей-отстойников. В дополнение к натрию, имеющему концентрацию ниже 1 г/л, получали первый загруженный растворитель, содержащий никель, кобальт, кальций, магний, медь, цинк, марганец и кадмий (O1), и водный рафинатный раствор, содержащий сульфат никеля вместе со значительным остаточным количеством магния (A1). Составы исходного раствора и рафината приведены в представленной ниже таблице. Концентрация никеля в водном рафинате увеличилась по сравнению с концентрацией никеля в водном исходном растворе, поскольку никель в предварительно загруженном растворителе стехиометрически заменился на примеси из исходного раствора во время экстрагирования.

	Ni	Co	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Cd	Na
	(г/л)	(мг/л)	(мг/л)	(мг/л)	(мг/л)	(мг/л)	(мг/л)	(мг/л)	(г/л)
Исходный раствор	131	240	600	300	15	330	10	4	0,58
Рафинат	136	1	5	160	<1	<1	<1	<1	0,92

Отделение экстрагента I соляной кислотой

После экстрагирования первый загруженный растворитель, содержащий натрий, никель, кобальт, кальций, магний, цинк, кадмий и марганец, обрабатывали водным

раствором соляной кислоты с концентрацией 200 г/л при температуре 43°C. Секция элюирования состояла из многоступенчатой установки смесителя-отстойника. Растворитель регенерировали, и получали водный элюат с 35 г/л остаточной соляной кислоты. Составы загруженного и отделенного растворителя приведены в представленной ниже таблице.

	Ni (г/л)	Co (г/л)	Ca (г/л)	Mg (г/л)	Zn (г/л)	Mn (г/л)	Cd (г/л)	Na (мг/л)
Загруженный растворитель	1,60	2,30	0,88	2,90	1,60	0,22	0,014	3
Отделенный растворитель	0,001	<0,001	0,002	<0,001	0,005	<0,001	<0,001	<1

Промывка первого растворителя серной кислотой

После секции элюирования первый растворитель можно промыть водным раствором серной кислоты. Наиболее важной целью такой последующей обработки отделенного растворителя является удаление соляной кислоты, унесенной из предыдущей секции элюирования. Поэтому отделенный растворитель вводили в контакт с раствором серной кислоты (33 г/л). В результате из отделенного растворителя удалялись все остаточные загрязнения; Ni, Co, Ca, Mg, Zn, Mn, Cd, Na и Cl – все <1 мг/л. Следовательно, его можно регенерировать для следующего цикла.

Очистка экстрагента (I) серной кислотой

После экстрагирования и перед отделением можно выбрать дополнительный этап очистки, чтобы избежать потери никеля в элюате. Первый загруженный растворитель, содержащий натрий, никель, кобальт, кальций, магний, цинк и марганец, объединяли с водным раствором серной кислоты с концентрацией 500 г/л. Эксперимент проводили при температуре 40°C. Секция очистки состояла из трех последовательных смесителей-отстойников. Составы растворителя до и после очистки приведены в представленной ниже таблице. Достигалась высокая селективность: тогда как никель очищался с выходом 91%, а Mg очищался с выходом 13%, все остальные примеси оставались в растворителе.

	Ni (г/л)	Co (г/л)	Ca (г/л)	Mg (г/л)	Zn (г/л)	Mn (г/л)	Cu (г/л)
Загруженный растворитель	3,5	1,4	2,5	0,15	1,7	0,037	0,61
Очищенный растворитель	0,30	1,4	2,5	0,13	1,7	0,037	0,61

Приготовление предварительно загруженного никелем экстрагента (II)

Второй растворитель готовили путем объединения бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (IONQUEST 290) и Escald 110 (ExxonMobil), углеводородного разбавителя. Второй растворитель состоял из 15% (об.) IONQUEST 290

и 85% (об.) Escaid 110. В два последовательных этапа в противоточной конфигурации растворитель вводили в контакт с водным раствором сульфата никеля высокой чистоты, содержащим 130 г/л никеля и 0,90 г/л натрия. Использовали раствор NaOH с концентрацией 125 г/л, в результате чего получали предварительно загруженный растворитель, содержащий около 5,0 г/л никеля. Это соответствует степени конверсии 38% от общей способности экстрагента. После одного этапа предварительной загрузки растворитель содержал 2,2 г/л никеля и 79 мг/л натрия. После второго этапа предварительной загрузки получали растворитель, содержащий 4,6 г/л никеля и остаточную концентрацию натрия 67 мг/л. В зависимости от конкретных условий в предварительно загруженном растворителе возможно наличие большего или меньшего количества никеля или остаточного натрия.

В другом примере применялся более высокие концентрации экстрагента. Второй растворитель, включающий IONQUEST 290 и Escaid 110, в один этап контактирует с водным раствором сульфата никеля высокой чистоты, содержащим 97 г/л никеля, 40 мг/л магния и 27 мг/л натрия при температуре 55°C. pH поддерживали постоянным на уровне 6,0 с помощью раствора NaOH концентрацией 125 г/л. Количество никеля, загруженного в растворитель, в зависимости от концентрации экстрагента указано в приведенной ниже таблице.

Концентрация Ionquest 290 (% (об,))	Никель, загруженный в растворитель (г/л)
10	3,2
15	4,1
20	5,1
25	7,5
30	8,9
35	10,3

Экстрагирование магния с образованием раствора сульфата никеля высокой чистоты

Здесь Водный рафинат, полученный после первого экстрагирования растворителем (A1), содержащий 127 г/л никеля и 690 мг/л магния, смешивали со вторым растворителем, содержащим IONQUEST 290, с предварительно загруженным до 6,0 г/л никеля, для извлечения остаточной части магния при температуре 55°C. Секция экстрагирования состояла из пяти смесителей-отстойников, расположенных в противоточной конфигурации. Установку экстрагирования растворителем покидал (i) второй загруженный растворитель, содержащий никель и магний (O2), и (ii) водный высокочистый раствор сульфата никеля, содержащий только 1,0 мг/л магния (A2), который, таким образом, можно использовать для операции кристаллизации или грануляции для получения продукта в виде сульфата никеля высокой чистоты.

Концентрация никеля в водном рафинате увеличилась до 138 г/л, поскольку в процессе экстрагирования никель в предварительно загруженном растворителе стехиометрически заменился на примеси из исходного раствора.

Очистка экстрагента (II) серной кислотой

После экстрагирования и перед элюированием можно выбрать дополнительный этап очистки, чтобы избежать потери никеля в элюате. Второй загруженный растворитель, содержащий 1,10 г/л никеля и 1,30 г/л магния, объединяли с водным раствором серной кислоты с концентрацией 70 г/л. Эксперимент проводили при температуре 40°C. Секция очистки состояла из трех последовательно расположенных смесителей-отстойников. При снижении концентрации никеля до 0,003 г/л в очищенном растворителе достигалась степень очистки 99,7%. Во время этой операции очистки магнием не подвергали совместной очистке, в результате чего получали очищенный растворитель с 1,30 г/л магния.

Влияние температуры на извлечение различных примесей

В этом примере показано влияние температуры на извлечение кальция, кобальта и магния. Первый растворитель, содержащий 35% (об.) PC88A и 65% (об.) Escaid 110, предварительно загруженный 17 г/л никеля, в два последовательных этапа вводили в контакт с водным исходным раствором, содержащим 118 г/л никеля, 9 мг/л кальция, 68 мг/л кобальта и 124 мг/л магния. В приведенной ниже таблице для различных примесей указаны проценты экстрагирования при температуре 25°C и 65°C. В то время как более низкая температура способствовала экстрагированию кальция, более высокая температура способствовала экстрагированию кобальта и магния.

Процент экстрагирования	Co (%)	Ca (%)	Mg (%)
25°C	54,3	34,5	7,3
65°C	83,8	24,9	34,1

Таким образом, результаты экспериментов показали, что извлечение кальция из раствора никеля улучшается при более низких температурах экстрагирования. Поэтому предпочтительно, чтобы температура экстрагирования на этом этапе была ниже чем 50°C, и предпочтительно ниже чем 45°C. Однако при более низких температурах экстрагирования эффективность экстрагирования кобальта также снижается. Поэтому предпочтительно, чтобы использовалась температура экстрагирования выше 25°C, предпочтительно выше 30°C, и более предпочтительно выше 35°C. Наиболее предпочтительно температура экстрагирования должна быть выше чем 25°C и ниже чем 45°C, предпочтительно выше чем 30°C и ниже чем 45°C, и более предпочтительно выше

чем 35°C и ниже чем 45°C.

В другом примере показано влияние температуры на извлечение магния. Второй растворитель, содержащий 15% (об.) IONQUEST 290 и 85% (об.) Escaid 110, в один этап вводили в контакт с водным исходным раствором, содержащим 127 г/л никеля и 180 мг/л магния. рН контролировали на уровне рН=5,0. В приведенной ниже таблице показано, что процент извлечения магния увеличивался, начиная с температуры 25°C через 44°C до 65°C, тогда как извлечение никеля оставалось низким. В результате селективность к магнию, по сравнению с никелем, увеличивалась с повышением температуры.

Процент экстрагирования	Mg (%)	Ni (%)	Селективность Mg/Ni
25°C	16,7	0,3	56
44°C	38,9	0,3	160
65°C	56,1	0,3	377

Из результатов экспериментов, представленных в приведенной выше таблице, ясно, что извлечение магния из раствора никеля улучшалось при более высоких температурах экстрагирования, т.е. при температуре экстрагирования по меньшей мере 25°C, предпочтительно по меньшей мере 30°C или даже по меньшей мере 35°C. Более предпочтительно упомянутая температура экстрагирования должна быть выше чем 40°C, выше чем 50°C, выше чем 55°C или даже выше чем 60°C. Тем не менее, предпочтительно температура экстрагирования должна быть ограничена температурой ниже 80°C, ниже 70°C или ниже 65°C из соображений технологичности органического растворителя, связанных с безопасностью аспектов органического растворителя и во избежание необходимости затрат большого количества энергии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения раствора сульфата никеля высокой чистоты, включающий этапы:

i) предоставление водного исходного раствора, содержащего никель, кобальт, кальций и магний;

ii) экстрагирование в первом контуре экстрагирования растворителем кобальта, кальция и, по меньшей мере частично, магния и, в случае их присутствия, цинка, меди, кадмия и марганца, из упомянутого водного исходного раствора с использованием первой органической фазы, содержащей первый экстрагент на основе алкилфосфора (I) и первый разбавитель, с получением тем самым водного рафинатного раствора, содержащего никель, остаточное количество магния и обогащенную кобальтом и содержащую кальций органическую фазу;

iii) экстрагирование во втором контуре экстрагирования растворителем магния из упомянутого водного рафинатного раствора с использованием второй органической фазы, содержащей второй экстрагент на основе алкилфосфора (II) и второй разбавитель, с получением тем самым обедненного магнием водного раствора сульфата никеля высокой чистоты и обогащенной магнием органической фазы; и

iv) отделение упомянутой обогащенной кобальтом органической фазы, полученной на этапе ii), водным раствором, содержащим минеральную кислоту.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутый первый контур экстрагирования растворителем и упомянутый второй контур экстрагирования растворителем работают при разной температуре и/или с другим экстрагентом.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что упомянутая минеральная кислота представляет собой соляную кислоту.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что упомянутый водный исходный раствор также содержит цинк, медь, кадмий и/или марганец.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что никель очищают из упомянутой обогащенной кобальтом органической фазы и/или из упомянутой обогащенной магнием органической фазы.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что упомянутый водный исходный раствор получают путем удаления железа и/или алюминия из водного исходного раствора, содержащего никель, кобальт, кальций, магний и, в случае их присутствия, цинк, медь, кадмий и/или марганец, и также содержащего железо и/или алюминий, соответственно.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием осаждающего реагента, при этом упомянутый осаждающий реагент содержит кальциевое основание.

8. Способ по п. 6 или п. 7, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием осаждающего реагента, при этом упомянутый осаждающий реагент содержит магниевое основание.

9. Способ по любому из пп. 6-8, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием осаждающего реагента, при этом упомянутый осаждающий реагент содержит никелевое основание.

10. Способ по любому из пп. 6-9, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением в два или несколько этапов осаждения, при этом на каждом этапе осаждения можно использовать другой осаждающий реагент или комбинацию осаждающих реагентов.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что упомянутые первый и второй экстрагенты на основе алкилфосфора содержат кислоту на основе алкилфосфора и/или ее соли никеля.

12. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что упомянутый второй экстрагент (II) имеет более высокую селективность к магнию, чем упомянутый первый экстрагент (I).

13. Способ по любому из пп. 1-12, отличающийся тем, что упомянутый первый экстрагент на основе алкилфосфора (I) содержит алкилфосфиновую кислоту и/или ее никелевые соли, и при этом упомянутый второй экстрагент на основе алкилфосфора (II) содержит алкилфосфиновую кислоту и/или ее никелевые соли.

14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что упомянутый первый экстрагент и упомянутый второй экстрагент превращают в их никелевые соли, содержащие никель в концентрации по меньшей мере 20% от доступной экстрагентной способности.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что упомянутый первый экстрагент и упомянутый второй экстрагент превращают в никелевые соли, и при этом упомянутая первая органическая фаза и упомянутая вторая органическая фаза содержат менее чем 2 г/л натрия.

16. Способ по любому из пп. 1-15, отличающийся тем, что упомянутая первая органическая фаза и упомянутая вторая органическая фаза, полученные на этапе ii) и этапе iii), содержат упомянутый первый экстрагент и упомянутый второй экстрагент, соответственно, в количестве от 5% (об.) до 50% (об.) относительно общего объема

упомянутых растворителей, и упомянутые разбавители в количестве от 50% (об.) до 95% (об.) относительно общего объема упомянутых растворителей.

17. Способ по любому из пп. 1-16, отличающийся тем, что упомянутое экстрагирование на этапе ii) проводят при температуре от 25°C до 55°C.

18. Способ по любому из пп. 1-17, отличающийся тем, что упомянутое экстрагирование на этапе iii) проводят при температуре от 40°C до 70°C.

19. Способ по любому из пп. 1-18, отличающийся тем, что упомянутый этап отделения iv) проводят при температуре от 40°C до 50°C.

20. Способ по любому из пп. 1-19, отличающийся тем, что упомянутый обедненный магнием водный раствор сульфата никеля высокой чистоты содержит никель в концентрации от 40 г/л до 180 г/л и магний в концентрации не более 5 мг/л.

21. Способ по любому из пп. 1-20, отличающийся тем, что упомянутый водный исходный раствор, полученный на этапе i), содержит никель в количестве по меньшей мере 60% (ат.) по отношению к общему содержанию металлов в упомянутом водном исходном растворе, при этом упомянутый водный исходный раствор, полученный на этапе i), содержит кобальт, кальций, магний и факультативно цинк, медь, кадмий и марганец в количестве не более 40% (ат.) относительно общего содержания металлов в упомянутом водном исходном растворе.

22. Способ по любому из пп. 1-21, отличающийся тем, что упомянутый водный раствор сульфата никеля высокой чистоты, полученный после удаления остаточного магния на этапе iii), подвергают кристаллизации или грануляции.

23. Способ по любому из пп. 1-22, отличающийся тем, что упомянутую первую органическую фазу, после отделения упомянутой минеральной кислотой, промывают серной кислотой.

24. Способ по пп. 1-23, отличающийся тем, что упомянутые первую органическую фазу и/или вторую органическую фазу, после промывки или отделения серной кислотой, загружают никелем с использованием гидроксида щелочного металла и раствора, содержащего соль никеля, такого как раствор сульфата никеля или раствор хлорида никеля, и далее повторно используют на этапе ii) и/или на этапе iii), таким образом замыкая цикл процесса.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения раствора сульфата никеля высокой чистоты, включающий этапы:

i) предоставление водного исходного раствора, содержащего никель, кобальт, кальций и магний;

ii) экстрагирование в первом контуре экстрагирования растворителем кобальта, кальция и, по меньшей мере частично, магния и, в случае их присутствия, цинка, меди, кадмия и марганца, из упомянутого водного исходного раствора с использованием первой органической фазы, содержащей первый экстрагент на основе алкилфосфора (I) и первый разбавитель, с получением тем самым водного рафинатного раствора, содержащего никель, остаточное количество магния и обогащенную кобальтом и содержащую кальций органическую фазу;

iii) экстрагирование во втором контуре экстрагирования растворителем магния из упомянутого водного рафинатного раствора с использованием второй органической фазы, содержащей второй экстрагент на основе алкилфосфора (II) и второй разбавитель, с получением тем самым обедненного магнием водного раствора сульфата никеля высокой чистоты и обогащенной магнием органической фазы; и

iv) отделение упомянутой обогащенной кобальтом органической фазы, полученной на этапе ii), водным раствором, содержащим минеральную кислоту,

при этом упомянутый первый контур экстрагирования растворителем и упомянутый второй контур экстрагирования растворителем работают при разной температуре и/или с другим экстрагентом.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутая минеральная кислота представляет собой соляную кислоту.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что упомянутый водный исходный раствор также содержит цинк, медь, кадмий и/или марганец.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что никель очищают из упомянутой обогащенной кобальтом органической фазы и/или из упомянутой обогащенной магнием органической фазы.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что упомянутый водный исходный раствор получают путем удаления железа и/или алюминия из водного исходного раствора, содержащего никель, кобальт, кальций, магний и, в случае их присутствия, цинк, медь, кадмий и/или марганец, и также содержащего железо и/или алюминий, соответственно.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием осаждающего реагента, при этом упомянутый осаждающий реагент содержит кальциевое основание.

7. Способ по п. 5 или п. 6, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием осаждающего реагента, при этом упомянутый осаждающий реагент содержит магниевое основание.

8. Способ по любому из пп. 5-7, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением с использованием осаждающего реагента, при этом упомянутый осаждающий реагент содержит никелевое основание.

9. Способ по любому из пп. 5-8, отличающийся тем, что упомянутое железо и/или алюминий удаляют осаждением в два или несколько этапов осаждения, при этом на каждом этапе осаждения можно использовать другой осаждающий реагент или комбинацию осаждающих реагентов.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что упомянутые первый и второй экстрагенты на основе алкилфосфора содержат кислоту на основе алкилфосфора и/или ее соли никеля.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что упомянутый второй экстрагент (II) имеет более высокую селективность к магнию, чем упомянутый первый экстрагент (I).

12. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что упомянутый первый экстрагент на основе алкилфосфора (I) содержит алкилфосфиновую кислоту и/или ее никелевые соли, и при этом упомянутый второй экстрагент на основе алкилфосфора (II) содержит алкилфосфиновую кислоту и/или ее никелевые соли.

13. Способ по любому из пп. 1-12, отличающийся тем, что упомянутый первый экстрагент и упомянутый второй экстрагент превращают в их никелевые соли, содержащие никель в концентрации по меньшей мере 20% от доступной экстрагентной способности.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что упомянутый первый экстрагент и упомянутый второй экстрагент превращают в никелевые соли, и при этом упомянутая первая органическая фаза и упомянутая вторая органическая фаза содержат менее чем 2 г/л натрия.

15. Способ по любому из пп. 1-14, отличающийся тем, что упомянутая первая органическая фаза и упомянутая вторая органическая фаза, полученные на этапе ii) и этапе iii), содержат упомянутый первый экстрагент и упомянутый второй экстрагент, соответственно, в количестве от 5% (об.) до 50% (об.) относительно общего объема

упомянутых растворителей, и упомянутые разбавители в количестве от 50% (об.) до 95% (об.) относительно общего объема упомянутых растворителей.

16. Способ по любому из пп. 1-15, отличающийся тем, что упомянутое экстрагирование на этапе ii) проводят при температуре от 25°C до 55°C.

17. Способ по любому из пп. 1-16, отличающийся тем, что упомянутое экстрагирование на этапе iii) проводят при температуре от 40°C до 70°C.

18. Способ по любому из пп. 1-17, отличающийся тем, что упомянутый этап отделения iv) проводят при температуре от 40°C до 50°C.

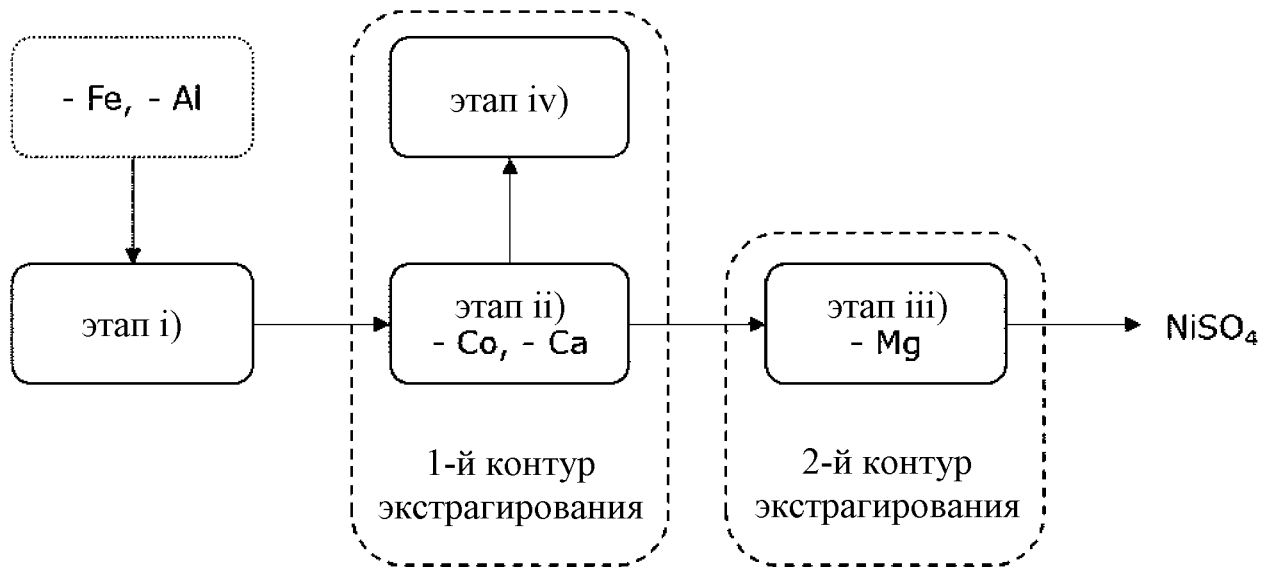
19. Способ по любому из пп. 1-18, отличающийся тем, что упомянутый обедненный магнием водный раствор сульфата никеля высокой чистоты содержит никель в концентрации от 40 г/л до 180 г/л и магний в концентрации не более 5 мг/л.

20. Способ по любому из пп. 1-19, отличающийся тем, что упомянутый водный исходный раствор, полученный на этапе i), содержит никель в количестве по меньшей мере 60% (ат.) по отношению к общему содержанию металлов в упомянутом водном исходном растворе, при этом упомянутый водный исходный раствор, полученный на этапе i), содержит кобальт, кальций, магний и факультативно цинк, медь, кадмий и марганец в количестве не более 40% (ат.) относительно общего содержания металлов в упомянутом водном исходном растворе.

21. Способ по любому из пп. 1-20, отличающийся тем, что упомянутый водный раствор сульфата никеля высокой чистоты, полученный после удаления остаточного магния на этапе iii), подвергают кристаллизации или грануляции.

22. Способ по любому из пп. 1-21, отличающийся тем, что упомянутую первую органическую фазу, после отделения упомянутой минеральной кислотой, промывают серной кислотой.

23. Способ по пп. 1-22, отличающийся тем, что упомянутые первую органическую фазу и/или вторую органическую фазу, после промывки или отделения серной кислотой, загружают никелем с использованием гидроксида щелочного металла и раствора, содержащего соль никеля, такого как раствор сульфата никеля или раствор хлорида никеля, и далее повторно используют на этапе ii) и/или на этапе iii), таким образом замыкая цикл процесса.



ФИГ. 1