

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 743**

51 Int. Cl.:

C01D 5/02	(2006.01)	C22B 3/42	(2006.01)
C01D 15/06	(2006.01)	C22B 7/00	(2006.01)
C01G 1/00	(2006.01)	C22B 23/00	(2006.01)
C01G 9/00	(2006.01)	C22B 26/12	(2006.01)
C01G 45/02	(2006.01)	C22B 47/00	(2006.01)
C01G 45/10	(2006.01)	H01M 10/052	(2010.01)
C01G 51/04	(2006.01)	H01M 10/54	(2006.01)
C01G 51/10	(2006.01)		
C01G 53/00	(2006.01)		
C22B 3/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2021** **E 21167321 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024** **EP 3945068**

54 Título: **Proceso y método para producir sulfatos de metal cristalizados**

30 Prioridad:

10.07.2020 US 202063050191 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2024

73 Titular/es:

**NORTHVOLT AB (100.0%)
Alströmergatan 20
112 47 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**FRASER, ROBERT JOHN;
STAMATIOU, EVANGELOS;
MACHADO, MARK JOSEPH;
VON SCHROETER, HENRY CHRISTIAN IMMO y
ALEMRAJABI, MAHMOOD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 978 743 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso y método para producir sulfatos de metal cristalizados

5 ANTECEDENTES

El cambio climático está impulsando la electrificación del transporte y, como resultado, la necesidad de baterías, tales como baterías de iones litio (LIB). Aunque las LIB ya están extendidas en la sociedad, el consumo anual total es pequeño en comparación con el que se requeriría para la adopción de vehículos eléctricos para el público general. Con una demanda creciente de LIB, hay una demanda creciente de los productos químicos a partir de los que se producen, particularmente sulfatos de metal de calidad para baterías.

Los productos químicos de baterías de sulfato de níquel y de cobalto se producen comúnmente disolviendo por separado metal de níquel y metal de cobalto con ácido sulfúrico y realizando una purificación antes de cristalizarlos como sulfatos de calidad para baterías. Este proceso de disolución de metal se realiza tanto por los fabricantes de cátodos como por empresas de minería que ha construido circuitos de producción de sulfato en sus refinerías. La ruta de disolución de metal desde la mena hasta la batería requiere las etapas caras de o bien extracción electrolítica o bien reducción de hidrógeno para producir metal de calidad para la Bolsa de Metales de Londres (LME) antes de la disolución. Esta ruta es un contribuidor principal a la importancia superior demandada para sulfatos de calidad para baterías, principal sulfato de níquel, con respecto a los precios de los metales. La industria está moviéndose hacia rutas de producción más directas a partir de concentrado o productos intermedios para dar productos químicos para baterías. Por ejemplo, ya se han desarrollado rutas más directas para productos químicos de cobalto gracias a la madurez de la química de baterías de óxido de litio-cobalto usada en teléfonos móviles y electrónica.

Además, procesos de producción de productos químicos para baterías actuales incluyen a menudo la separación de cobalto y níquel por medio de extracción por disolvente (SX), que posibilita la producción de sulfatos de calidad para baterías individuales que cumplen los requisitos de pureza. La SX puede ser muy efectiva en la separación de metales, pero es una operación unitaria relativamente compleja, que requiere múltiples fases de extracción, lavado químico y separación, y sistemas para el tratamiento orgánico de corrientes de descarga acuosas, eliminación de materias extrañas, recuperación de vapor orgánico y protección contra el fuego. Estos requisitos dan como resultado costes de capital sustanciales asociados con una operación de SX de escala comercial. Dependiendo del número de circuitos de SX requerido, los costes directos asociados con la SX pueden ser de más del 30% del coste de la refinería.

Además, la producción de sulfatos de metal de calidad para baterías da como resultado sales de subproducto para las que el desecho puede ser difícil. A menudo en los procesos de producción de productos químicos para baterías actuales, la SX y otras etapas de eliminación de impurezas tienen que hacerse funcionar a un nivel de pH específico para que tengan un rendimiento efectivo. Una de las bases usadas generalmente es hidróxido de sodio, porque es soluble en agua y está disponible a altas puridades, permitiendo un control de pH efectivo al tiempo que se minimizan los problemas de incrustación y se minimiza la introducción de impurezas adicionales en el proceso. Sin embargo, un alto consumo de hidróxido de sodio conduce a la producción de grandes cantidades de sulfato de sodio, lo que presenta un reto medioambiental inminente grave. El sulfato de sodio es un producto químico básico a granel, pero debido a su bajo valor (por ejemplo, a 90-150 USD por tonelada), los costes de transporte con frecuencia invalidan el beneficio de su venta cuando no existe una demanda local. Además, el mercado para el sulfato de sodio es limitado, y puede superarse por la producción predicha resultante de nuevos productos químicos para baterías y plantas precursoras de baterías.

El documento CN 109 734 107 da a conocer un método para reciclar el material de cátodo residual de una batería de litio.

Se desean un proceso y un método mejorados para producir sulfatos de metal cristalizados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Ahora se describirán realizaciones de la presente divulgación, solo a modo de ejemplo, con referencia a las Figuras adjuntas.

La **Fig. 1** representa un diagrama de flujo de un proceso para aislar sulfatos de metal cristalizados de una materia prima, que incluye las etapas de lixiviación de la materia prima, refinado, cristalización/cocristalización, precipitación de sal de metal básica y aislamiento de sulfato de metal.

La **Fig. 2** representa un diagrama de flujo de un proceso para aislar sulfatos de metal de calidad para baterías que tienen una baja concentración de impurezas de litio.

La **Fig. 2a** representa un diagrama de flujo de un proceso general para generar sulfatos de metal.

La **Fig. 3** representa un diagrama de flujo de un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de sulfatos de cobalto y de manganeso y sulfato de níquel producidos a partir de una materia prima que contiene níquel, manganeso, cobalto y litio usando extracción por disolvente de Co/Mn, cristalización de Co/Mn y cristalización de Ni.

La **Fig. 4** representa un diagrama de flujo de un proceso hidrometalúrgico que implica una fase de lixiviación de mata, con fase de eliminación de Co/Mn, cristalización de Co/Mn y cristalización de Ni selectiva (o no) con respecto a potasio.

La **Fig. 5** representa un diagrama de flujo de un proceso hidrometalúrgico que implica una fase de lixiviación de mata, con cristalización de NMC selectiva (o no) con respecto a potasio.

La **Fig. 6** representa un diagrama de flujo de un proceso hidrometalúrgico que implica una fase de lixiviación con precipitación de sulfuro mixto con cristalización de Ni/Co.

La **Fig. 7** representa un diagrama de flujo de un proceso para lixiviación de concentrado de cobalto seguido de cristalización de CoSO_4 para elaborar CoSO_4 de calidad para baterías.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente divulgación describe un proceso para generar un sulfato de metal, comprendiendo el proceso: cristalizar un sulfato de metal a partir de una disolución acuosa para formar un sulfato de metal cristalizado en un licor madre, comprendiendo el licor madre un sulfato de metal no cristalizado; separar el sulfato de metal cristalizado del licor madre; basificar una porción del licor madre para convertir el sulfato de metal no cristalizado en una sal de metal básica; y usar la sal de metal básica aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal, comprendiendo además aislar la sal de metal básica a partir del licor madre.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, usar la sal de metal básica aguas arriba comprende convertir la sal de metal básica de vuelta al sulfato de metal no cristalizado. En una o más realizaciones, convertir la sal de metal básica de vuelta al sulfato de metal no cristalizado comprende usar la sal de metal básica como primer agente neutralizante para neutralizar el ácido aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, basificar la porción del licor madre para convertir el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica comprende además: purgar el licor madre y controlar la tasa de purga para producir una cantidad de la sal de metal básica que sea al menos aproximadamente equivalente a una cantidad del ácido que debe neutralizarse aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, usar la sal de metal básica como primer agente neutralizante comprende usar la sal de metal básica como primer agente neutralizante en una fase de lixiviación; o comprende usar la sal de metal básica como primer agente neutralizante en una fase de refinado.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, basificar la porción del licor madre comprende usar un segundo agente neutralizante para convertir el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el segundo agente neutralizante es hidróxido de sodio, y el hidróxido de sodio se convierte en sulfato de sodio cuando se convierte el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica. En una o más realizaciones, el proceso comprende además convertir el sulfato de sodio de vuelta al hidróxido de sodio mediante electrólisis. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el segundo agente neutralizante es uno cualquiera o una combinación de hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de litio u óxido de magnesio. En una o más realizaciones, usar uno cualquiera o una combinación de hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de litio u óxido de magnesio forma uno cualquiera o una combinación de sulfato de potasio, sulfato de calcio, sulfato de litio o sulfato de magnesio como subproducto.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende además cristalizar el sulfato de metal no cristalizado. En una o más realizaciones, cristalizar el sulfato de metal comprende además purgar el licor madre y controlar la tasa de purga para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza cuando se cristaliza el sulfato de metal. En una o más realizaciones, cristalizar el sulfato de metal comprende además controlar una cantidad de free agua en el cristizador para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza cuando se cristaliza el sulfato de metal. En una o más realizaciones, controlar la cantidad de agua libre comprende controlar la tasa de evaporación de agua desde el cristizador, o controlar la adición de agua al cristizador. En una o más realizaciones, la impureza comprende litio, sodio, potasio o magnesio.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende además lixiviar una materia prima y formar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal. En una o más realizaciones, la materia prima comprende uno cualquiera o una combinación de precipitados de hidróxido mixtos, precipitados de sulfuro mixtos, concentrado de sulfuro de níquel, concentrado de sulfuro de cobalto, laterita de níquel, mata de níquel, ferroníquel, material derivado de baterías de iones litio recicladas o chatarra de fabricación de baterías de iones litio, o material de cátodo gastado. El proceso comprende además aislar la sal de metal básica del licor madre. En una o

más realizaciones, aislar la sal de metal básica comprende usar un circuito de precipitación de una fase o de dos fases y hacer precipitar de manera selectiva la sal de metal básica. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el sulfato de metal es uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel, sulfato de cobalto o sulfato de manganeso. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, la sal de metal básica comprende un hidróxido de metal. En una o más realizaciones, el hidróxido de metal comprende uno cualquiera o una combinación de hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, cristalizar el sulfato de metal comprende cristalizar de manera selectiva uno cualquiera o dos del sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto a partir de la disolución acuosa. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, cristalizar el sulfato de metal comprende cristalizar de manera selectiva cualquier combinación del sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto a partir de la disolución acuosa. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el sulfato de metal cristalizado es un sulfato de metal cristalizado de calidad para baterías o un sulfato de metal cristalizado de calidad para electrodeposición.

En una o más realizaciones, el proceso tal como se describe en el presente documento comprende además refinar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal (por ejemplo, una matriz de sulfato, disolución de lixiviado cargada (PLS), en donde la PLS se somete a una cualquiera o una combinación de fases de refinado (denominadas también en el presente documento fases de eliminación de impurezas o de componentes) para eliminar impurezas o componentes específicos tales como: Cu (por ejemplo, por medio de sulfuración, extracción por disolvente, cementación, intercambio iónico, etc.), Fe y Al (por ejemplo, por medio de precipitación, intercambio iónico, etc.), Zn (por ejemplo, por medio de sulfuración, extracción por disolvente, intercambio iónico, etc.), Co (por ejemplo, por medio de extracción por disolvente, intercambio iónico, precipitación etc.), Ca (por ejemplo, por medio de extracción por disolvente, intercambio iónico, etc.), Mg (por ejemplo, por medio de extracción por disolvente, intercambio iónico etc.), F (por ejemplo, por medio de adición de calcio/cal) o grafito (por ejemplo, por medio de filtración).

La PLS refinada se introduce en un cristizador en condiciones suficientes para cristalizar de manera selectiva uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4), sulfato de manganeso (MnSO_4) y sulfato de litio (Li_2SO_4) a partir de la PLS refinada para producir sulfatos de metal cristalizados en un licor madre (por ejemplo, por medio de un cristizador de circulación forzada a vacío, etc., frente a litio, magnesio, sodio o potasio dependiendo de la materia prima). Estos sulfatos de metal cristalizados se aíslan entonces del licor madre (por ejemplo, se descargan del cristizador). Si un ciclo de cristalización (por ejemplo, usar un cristizador) es insuficiente para producir sulfatos de metal cristalizados (lo que puede suceder, por ejemplo, con materias primas que contienen concentraciones mayores de impurezas), los cristales descargados del cristizador pueden disolverse en agua pura para formar disoluciones de sulfato acuosas antes de introducirse en un segundo ciclo de cristalización (por ejemplo, usar un segundo cristizador) para recristalizarse.

Tras la cristalización, el licor madre contiene sales/metales no deseados (por ejemplo, Li_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , etc.), así como sulfatos de metal que no cristalizan a partir de la disolución (denominados también en el presente documento sulfato de metal no cristalizado). Para recuperar de manera selectiva estos sulfatos de metal no cristalizados a partir de los materiales no deseados restantes en disolución, el licor madre se purga del/de los cristizador(es) y se basicifica para convertir los sulfatos de metal no cristalizados en sales de metal básicas, tales como hidróxidos de metal (por ejemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, etc.). Estos hidróxidos de metal se usan aguas arriba para neutralizar los ácidos introducidos durante la lixiviación que formó la PLS y/o las fases de refinado del proceso, convirtiendo así los hidróxidos de metal de vuelta a sulfatos de metal que pueden aislarse entonces por medio de cristalización. Antes del uso aguas arriba, los hidróxidos de metal pueden aislarse del licor madre y lavarse, y pueden resuspenderse con agua para su transferencia, lo que puede limitar la exposición al aire y limitar así la oxidación de los hidróxidos.

Además de usar los hidróxidos de metal como agentes neutralizantes, el proceso puede usar también fuentes externas de agentes neutralizantes (por ejemplo, óxidos, hidróxidos añadidos) para basicificar el licor madre que sale del cristizador, y opcionalmente para neutralizar los ácidos introducidos durante la lixiviación y/o las fases de refinado. Estos agentes neutralizantes externos se seleccionan o bien por su capacidad para regenerarse a partir de su producto residual (por ejemplo, por medio de electrólisis, etc.), para minimizar o evitar la formación de corrientes residuales (por ejemplo, CaO/CaCO_3 como agentes, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como producto residual; NaOH como agente, Na_2SO_4 como producto residual); o bien por su capacidad para generar subproductos de mayor valor (por ejemplo, KOH como agente, K_2SO_4 como subproducto).

Generalmente, el proceso es en gran medida independiente de la materia prima y puede tolerar materias primas sin procesar (por ejemplo, concentrados, precipitados de hidróxidos/sulfuros mixtos, otras materias primas a base de Ni) y materias primas recicladas (por ejemplo, materiales de baterías gastadas). El proceso puede incluir también lixiviar materias primas en condiciones (por ejemplo, lixiviación a presión, oxidación a presión) para formar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal (por ejemplo, la matriz de sulfato, disolución de lixiviado cargada (PLS).

El proceso puede producir uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4), sulfato de manganeso (MnSO_4) y sulfato de litio (Li_2SO_4) cristalizados. El proceso puede producir uno cualquiera o

dos de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4) y sulfato de manganeso (MnSO_4) cristalizados. El proceso puede producir los tres de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4) y sulfato de manganeso (MnSO_4) cristalizados. De los sulfatos de metal cristalizados aislados del proceso, algunos pueden ser de calidad para baterías. De los sulfatos de metal cristalizados aislados del proceso, algunos pueden ser adecuados para su uso en electrodeposición. De los sulfatos de metal cristalizados aislados del proceso, algunos pueden ser hidratos de sulfato de metal (por ejemplo, sulfatos de metal cristalizados y moléculas de agua combinados en una variedad de relaciones como parte integral del cristal; por ejemplo, una relación de una molécula de agua por sulfato de metal, o seis moléculas de agua por sulfato de metal o siete moléculas de agua por sulfato de metal).

En una o más realizaciones de la presente divulgación, se proporciona un proceso tal como se representa en la Fig. 1 o la Fig. 2a.

Lixiviación

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende lixiviar una materia prima y formar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal. En una o más realizaciones, la lixiviación se representa en la Fig. 1 o la Fig. 2a (véanse "materia prima" y "lixiviación").

El proceso empieza con una entrada de una o más materias primas. Las materias primas adecuadas incluyen cualquiera materia prima que comprenda uno cualquiera o una combinación de níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn) o litio (Li). En algunas realizaciones, la materia prima puede comprender una cualquiera o una combinación de una materia prima sin procesar y una materia prima de materiales reciclados. Los ejemplos de materias primas sin procesar incluyen, pero no se limitan a, precipitados de hidróxido mixtos (MHP), precipitados de sulfuro mixtos (MSP), concentrado de sulfuro de níquel, concentrado de sulfuro de cobalto, laterita de níquel, mata de níquel o ferroníquel. Los ejemplos de materias primas de materiales reciclados incluyen, pero no se limitan a, material de cátodo gastado, y material derivado de baterías de iones litio recicladas o chatarra de fabricación de baterías de iones litio (colectivamente, denominados en el presente documento masa negra).

La materia prima se lixivia en condiciones para formar una disolución acuosa que comprende un sulfato de metal (PLS); por ejemplo, una matriz de sulfato, disolución de lixiviado cargada. Generalmente, las condiciones de lixiviación comprenden hacer reaccionar la materia prima con una corriente de lixiviado ácida que puede comprender: una corriente de ácido; una corriente de ácido y peróxido de hidrógeno; una corriente de ácido y dióxido de azufre; o una corriente de ácido y otro reductor, tal como sacarosa. Las condiciones de lixiviación pueden comprender también solubilizar la materia prima oxidándola en un recipiente a presión usando oxígeno o aire. En la formación de la matriz de sulfato PLS, la corriente de ácido puede actuar como fuente de sulfato y comprender, por ejemplo, ácido sulfúrico; o la corriente de ácido y/o la materia prima pueden actuar como fuente de sulfato.

Hay un número de condiciones de lixiviación que pueden ser adecuadas para formar la PLS. Basándose en el tipo o la fuente de materia prima que debe procesarse, un experto en la técnica reconocería qué condiciones de lixiviación seleccionar y someter a prueba, con el fin de confirmar la selección y definir las condiciones específicas. Por ejemplo, la lixiviación puede producirse a temperaturas y/o presiones ambientales, o por encima de las ambientales. Para materias primas que comprenden MHP o masa negra, la lixiviación puede producirse a temperaturas de aproximadamente 65°C y a presiones atmosféricas, por ejemplo, con la adición de ácido y agentes reductores. Para materias primas que comprenden MSP o mata de níquel, la lixiviación puede producirse por medio de lixiviación a presión y/u oxidación a presión a temperaturas de entre 150 y 220°C .

Las condiciones de lixiviación pueden seleccionarse para minimizar el uso de reactivos de ácido o de base. Por ejemplo, las condiciones de lixiviación pueden comprender lixiviación a contracorriente, lo que implica poner en contacto y hacer fluir la materia prima y la corriente de lixiviado ácida en sentidos opuestos. El uso de un flujo a contracorriente de este tipo puede aumentar las eficiencias de lixiviación y disminuir el uso de reactivo de ácido en la fase de lixiviación. Al reducir el uso de reactivo de ácido, la lixiviación a contracorriente puede reducir también el uso de reactivo de base, ya que habría menos ácido que pase aguas abajo en el proceso que sería necesario neutralizar posteriormente mediante una base. En algunas realizaciones, las condiciones de lixiviación pueden comprender lixiviación a presión, que mediante la oxidación de sulfuros en la materia prima, puede generar sulfates y por tanto no requerir que se use reactivo de ácido adicional para solubilizar los metales en la materia prima.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende lixiviar una materia prima y formar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal tal como se describe y se representa en: el ejemplo 1 y la Fig. 2/ Fig. 2a (por ejemplo, véanse lixiviación de masa negra y lixiviado de NMC); el ejemplo 2 y la Fig. 3 (por ejemplo, véanse lixiviación de masa negra y lixiviado de NMC); el ejemplo 3 y la Fig. 4 (por ejemplo, véase lixiviado oxidante atmosférico y a presión); el ejemplo 4 y la Fig. 5 (por ejemplo, véase lixiviado oxidante atmosférico y a presión); el ejemplo 5 y la Fig. 7 (por ejemplo, véase lixiviación oxidativa a presión); y el ejemplo 7 y la Fig. 6 (por ejemplo, véase lixiviación oxidativa a presión).

Refinado

En una o más realizaciones, el proceso tal como se describe en el presente documento comprende refinar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal (por ejemplo, una matriz de sulfato, disolución de lixiviado cargada (PLS), en el que la PLS se somete a una cualquiera o una combinación de fases de refinado (denominadas también en el presente documento fases de eliminación de impurezas o de componentes) para eliminar impurezas o componentes

Tras la lixiviación, la PLS se somete a una o más fases de refinado para refinar la PLS eliminando una o más impurezas o componentes. El tipo y la cantidad de impurezas o componentes que deben eliminarse depende, al menos en parte, del tipo de materia prima a partir de la que se forme la PLS, así como las especificaciones para el producto final generado mediante el proceso (por ejemplo, pureza, calidad, cuando se requieren solo o dos de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4) y sulfato de manganeso (MnSO_4), etc.). Los ejemplos de impurezas o componentes que deben eliminarse incluyen, pero no se limitan a, sodio (Na), aluminio (Al), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), litio (Li), cobalto (Co) y manganeso (Mn). Los componentes que puede ser necesario eliminar pueden incluir uno cualquiera o dos de níquel, cobalto y manganeso, de modo que solo uno o dos de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4) y sulfato de manganeso (MnSO_4) cristalizados se aislen del cristizador; por ejemplo, para su uso como producto final, tal como sulfato(s) de metal de calidad para baterías. De lo contrario, los tres de sulfato de níquel (NiSO_4), sulfato de cobalto (CoSO_4) y sulfato de manganeso (MnSO_4) se aíslan del cristizador. Cuando se requieren sulfatos de metal de calidad para baterías, hay especificaciones de producto específicas (por ejemplo, límites) para tales impurezas que se toleran para, por ejemplo, sulfato de níquel de calidad para baterías; y sería necesario reducir la concentración de cualquiera de tales impurezas que estén presentes en una materia prima del proceso, agua o reactivos en una cantidad que supere dicha especificación de producto.

Hay muchos métodos adecuados para eliminar impurezas o componentes de la PLS. Tales métodos incluyen, pero no se limitan a precipitación, lixiviación atmosférica o a presión, sulfuración, extracción por disolvente, intercambio iónico y cementación. La selección del método apropiado (y las condiciones operativas del mismo) depende, al menos en parte, del tipo y de la cantidad de impurezas o componentes que deben eliminarse, así como de las especificaciones para el producto final generado mediante el proceso. Por ejemplo, el cobre puede eliminarse por medio de precipitación, extracción por disolvente, sulfuración, cementación o intercambio iónico, etc.; el hierro y el aluminio pueden eliminarse por medio de precipitación o intercambio iónico, etc.; el cinc puede eliminarse por medio de sulfuración, extracción por disolvente o intercambio iónico, etc.; y el cobalto puede eliminarse por medio de extracción por disolvente, intercambio iónico o precipitación oxidativa, etc. Las condiciones y los parámetros operativos para cada método se conocen generalmente y pueden seleccionarse dependiendo del tipo y de la cantidad de impureza o componente que debe eliminarse.

Por ejemplo, la cementación es un proceso que implica una reacción redox entre un primer ion de metal y un primer metal sólido, mediante lo cual el primer ion de metal se reduce para dar un segundo metal sólido mediante el primero, y el primer metal sólido se oxida a su vez para dar un segundo ion de metal. La cementación puede seleccionarse para eliminar, por ejemplo, cobre, porque puede añadir metales de valor a proceso (por ejemplo, añadiendo Ni si se usa polvo de níquel como primer metal sólido) sin el uso de otros reactivos; y/o porque puede permitir la eliminación de impurezas (por ejemplo, mediante reducción) sin tener que añadir reactivos de ácido o de base al proceso.

Las fases de refinado para eliminar impurezas o componentes de la PLS pueden seleccionarse para minimizar el uso de reactivos de ácido o de base. Por ejemplo, el Cu puede eliminarse por medio de cementación con polvo de níquel, lo que requiere poco ácido y nada de base, y no genera nada de ácido; por el contrario, la eliminación de Cu mediante extracción por disolvente (SX) requiere un mol de ácido sulfúrico por mol de Cu eliminado, y es necesario neutralizar todo de dicho ácido añadido mediante una base aguas abajo. Otras impurezas tales como Fe y Al pueden eliminarse por medio de precipitación elevando el pH (por ejemplo, hasta aproximadamente 5,5), lo que requiere base añadida, pero nada de ácido añadido; base que puede introducirse como agente neutralizante externo, o como sal de metal básica generada aguas abajo en el proceso. Por el contrario, la eliminación de Fe y Al mediante intercambio iónico (IX) requiere base añadida para cargar el Fe y Al en la columna de intercambio, y requiere también ácido añadido para separar el Fe y Al de la columna de intercambio, y reactivos o etapas de proceso adicionales para convertir esas impurezas en una forma desechable.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende refinar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal (PLS), en el que la PLS se somete a uno cualquiera o una combinación de fases de refinado tal como se describen y se representan en: el ejemplo 1 y la Fig. 2/la Fig. 2a (por ejemplo, véanse SX de cobre, eliminación de impurezas, intercambio iónico de impurezas); el ejemplo 2 y la Fig. 3 (por ejemplo, véanse SX de cobre, eliminación de impurezas, extracción por disolvente de Co/Mn); el ejemplo 3 y la Fig. 4 (por ejemplo, véanse eliminación de cobre, eliminación de hierro, circuito de eliminación de impurezas, extracción por disolvente de cobalto/manganeso); el ejemplo 4 y la Fig. 5 (por ejemplo, véanse circuito de eliminación de cobre, eliminación de hierro, extracción por disolvente de cobalto/manganeso); el ejemplo 5 y la Fig. 7 (por ejemplo, véanse precipitación de hierro 1 y 2, cementación de cobre, intercambio de iones cobre); y el ejemplo 7 y la Fig. 6 (por ejemplo, véase eliminación de hierro).

Cristalización/Cocristalización

El proceso descrito en el presente documento comprende cristalizar un sulfato de metal a partir de una disolución acuosa para formar un sulfato de metal cristalizado. En una o más realizaciones, la cristalización se representa en la Fig. 1 o la Fig. 2a (véanse "cristalización/cocrystalización" o "cristalización").

La PLS refinada se introduce en un cristizador en condiciones suficientes para cristalizar o cocrystalizar de manera selectiva uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y/o sulfato de litio a partir de una disolución. Tal cristalización selectiva se produce frente a componentes tales como litio, sodio, potasio, magnesio, que permanecen en la PLS refinada (dependiendo de la materia prima) para proporcionar uno o más sulfatos de metal cristalizados (por ejemplo, sulfatos de NMC y/o sulfatos de litio) en un licor madre.

Diferente tipos de cristalizadores pueden ser adecuados para afectar a la cristalización o cocrystalización selectiva de sulfatos de NMC y/o sulfatos de litio. Tales cristalizadores incluyen, pero no se limitan a, cristalizadores evaporativos, cristalizadores de circulación forzada (FC), cristalizadores de circulación forzada indirecta (IFC) y cristalizadores de tubo de aspiración-deflector (DTB). Las condiciones y los parámetros operativos para tales cristalizadores pueden seleccionarse dependiendo del tipo y de la pureza de sulfato de metal que debe cristalizarse, y/o del tipo y de la concentración de impurezas en la PLS. Por ejemplo, si se usa un cristizador IFC o DTB, pueden formarse cristales más gruesos cuando se cristalizan sulfatos de NMC; esto puede inhibir el arrastre de impurezas durante dicha cristalización, tal como litio, sodio magnesio y/o potasio. Si se usa un cristizador de circulación forzada, puede hacerse funcionar a vacío con el fin de enfriar de manera ultrarrápida la PLS hasta temperaturas ambientales (por ejemplo, aproximadamente 25°C), lo que a su vez puede facilitar la evaporación de agua y la cristalización de sulfato de NMC y/o sulfato de litio. En tales casos, la cantidad de agua libre que se evapora puede ser menor que la cantidad necesaria para alcanzar un punto de saturación de ciertas impurezas, tales como litio o sodio. Cuando se usa un cristizador para cristalizar de manera selectiva sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso conjuntamente frente a impurezas tales como litio y sodio, el cristizador puede hacerse funcionar a un nivel de pH entre 1-5, o entre 1,5-2,5. En algunas realizaciones, un nivel de pH menor de 0, menor de 1,5 o de entre 0,5-1,5 es efectivo.

Además, las condiciones y los parámetros operativos del cristizador pueden seleccionarse para cristalizar de manera selectiva un sulfato de metal, o una combinación de sulfatos de metal, con respecto a otros sulfatos y componentes (por ejemplo, impurezas) en disolución. Por ejemplo, cuando la concentración de uno o dos sulfatos de metal están a una concentración muy baja en la PLS, y un tercer sulfato de metal está a una concentración mucho mayor, una selección cuidadosa de la tasa de purga de cristizador (por ejemplo, una tasa de purga suficientemente alta) puede permitir una cristalización selectiva del tercer sulfato de metal con respecto al uno o dos sulfatos de metal.

Las condiciones y los parámetros operativos para el cristizador pueden seleccionarse también para gestionar la pureza de los sulfatos de metal cristalizados. Purgar el licor madre del cristizador durante la cristalización y las tasas a las que se produce la purga pueden impactar en la pureza de los sulfatos de metal cristalizados; por ejemplo, inhibiendo de manera selectiva la cristalización de impurezas. Tal como se usa en el presente documento, seleccionar una tasa de purga para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza específica significa establecer una tasa de purga de cristizador, dentro de un intervalo de posibles tasas de purga que inhibe la cristalización de la impureza específica más de lo que inhibiría la cristalización de una impureza diferente. La tasa de purga puede seleccionarse de modo que maximice la inhibición de la cristalización de la impureza específica. Las impurezas pueden ser litio, sodio, potasio, magnesio, etc. Usar una tasa de purga mayor del licor madre ayuda a mantener concentraciones menores de impurezas y otros componentes en el licor madre que podrían impactar en la pureza de los sulfatos de metal cristalizados. Por ejemplo, tener una tasa de purga de cristizador que es mayor que el 40% de la tasa de alimentación de cristizador (es decir, la tasa a la que la PLS refinada se introduce en el cristizador) puede dar como resultado sulfatos de metal cristalizados que están sustancialmente libres de Li (por ejemplo, <2% de Li, o <1% de Li, o <0,5% de Li o <0,1% de Li) debido a la inhibición selectiva de la cristalización de Li. En un ejemplo, si la PLS refinada es de pureza menor, por ejemplo, debido a un aumento del 30% en una impureza de materia prima primaria, esto da como resultado un rendimiento de pase único de cristalización de NMC menor del orden del 5 al 10% y una purga de licor madre global mayor.

Además, la solubilidad de las impurezas puede ser dependiente de la temperatura; por tanto, seleccionar las temperaturas de cristizador así como las tasas de purga de cristizador puede ser efectivo a la hora de gestionar la pureza del/de los sulfato(s) de metal que esté(n) cristalizándose. Por ejemplo, la solubilidad del sulfato de litio disminuye con una temperatura creciente, así si el cristizador se hace funcionar a temperaturas mayores, cualquier sulfato de litio que quede en la PLS puede precipitar e impactar en la pureza de los sulfatos de metal cristalizados. Sin embargo, si el cristizador se hace funcionar a temperaturas menores, el sulfato de litio puede permanecer en disolución; y aumentar la tasa de purga de cristizador puede eliminar el sulfato de litio del cristizador e impedir que salga de disolución con el/los sulfato(s) de metal que cristalicen. Alternativamente, si el cristizador se hace funcionar en diferentes condiciones de temperatura al tiempo que se mantiene la misma tasa de purga, pueden obtenerse diferentes niveles de contaminaciones de litio. Por el contrario, la solubilidad de sodio aumenta con temperaturas crecientes. Como tal, si el cristizador se hace funcionar a temperaturas mayores, el sodio puede permanecer en disolución; y aumentar la tasa de purga de cristizador puede eliminar el sodio del cristizador antes de que pueda salir de disolución con los sulfatos de metal que cristalicen. Sin embargo, si el cristizador se hace funcionar a

temperaturas menores, el sodio que queda en el licor madre puede precipitar, debido a su menor solubilidad, o puede reaccionar con níquel para formar sales dobles que pueden impactar en la pureza de los sulfatos de metal cristalizados.

La solubilidad de las impurezas puede ser también dependiente de la cantidad de agua libre presente en la PLS y/o el licor madre; por tanto, gestionar los niveles de agua en el cristizador puede ser un medio efectivo de gestión de la pureza del/de los sulfato(s) de metal que esté(n) cristalizando. Por ejemplo, en algunos casos, los sulfatos de metal cristalizan fuera de la disolución como hidratos de sulfato de metal (es decir, sulfatos de metal cristalizados y moléculas de agua combinados en una relación definida como parte integral del cristal), lo que reduce la concentración de agua en el licor madre. Disminuyendo la concentración de agua libre, la concentración de impurezas (por ejemplo, litio, sodio, potasio, magnesio, etc.) en el licor madre puede aumentar también hasta el punto que cristalicen fuera de la disolución e impacten en la pureza de los sulfatos de metal cristalizados. Sin embargo, si se añade una cantidad suficiente de agua a la PLS y/o al licor madre cuando estén en el cristizador, o si esa cantidad de agua en exceso permanece en la PLS tras el tratamiento aguas arriba (por ejemplo, al menos tanta agua como se espera que se pierda debido a la formación de hidratos), la presencia de esa agua libre puede inhibir la cristalización de impurezas fuera de la disolución.

Los sulfatos de metal cristalizados pueden aislarse del licor madre descargándolos del cristizador. Por ejemplo, los sulfatos de metal cristalizados pueden descargarse como una suspensión que se hace pasar a un filtro o una centrífuga para separar los cristales del licor madre. El filtrado o centrifugado (es decir, licor madre) puede pasarse entonces de vuelta al cristizador, o una fracción del mismo puede purgarse; y los cristales aislados pueden lavarse en el filtro o la centrífuga y secarse. En algunos casos, usar solo un cristizador es insuficiente para producir sulfatos de metal cristalizados, puros de manera adecuada, tal como cuando la PLS se forma a partir de materias primas más sucias. Los cristales descargados de un primer cristizador pueden disolverse entonces en agua (por ejemplo, agua pura) antes de introducirse en un segundo cristizador para recristalizarse y purificarse adicionalmente.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende cristalizar un sulfato de metal a partir de una disolución acuosa para formar un sulfato de metal cristalizado tal como se describe y se representa en: el ejemplo 1 y la Fig. 2/ Fig. 2a (por ejemplo, véase cristalización de NMC); el ejemplo 2 y la Fig. 3 (por ejemplo, véanse cristalización de sulfato de cobalto y de manganeso, cristalización de sulfato de níquel); el ejemplo 3 y la Fig. 4 (por ejemplo, véanse cristalización de cobalto/manganeso, cristalización de sulfato de níquel); el ejemplo 4 y la Fig. 5 (por ejemplo, véase cristalización de NMC); el ejemplo 5 y la Fig. 7 (por ejemplo, véase cristalización de cobalto); y el ejemplo 7 y la Fig. 6 (por ejemplo, véase circuito de cristalización de níquel y de cobalto).

Basificación

El proceso descrito en el presente documento comprende basificar una porción del licor madre para convertir un sulfato de metal no cristalizado en una sal de metal básica. En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende basificar la porción del licor madre usando un segundo agente neutralizante para convertir el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica. En una o más realizaciones, convertir la sal de metal básica de vuelta al sulfato de metal no cristalizado comprende usar la sal de metal básica como primer agente neutralizante para neutralizar el ácido aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal. En una o más realizaciones, la basificación y la recuperación de sal se representa en la Fig. 1 o la Fig. 2a (véanse “precipitación de sal de metal básica” y “recuperación de sal” o “basificación”).

El licor madre de cristalización contiene sulfatos de metal no cristalizados, además de otras impurezas y componentes, como sales y metales tales como Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , etc. Para recuperar de manera selectiva estos sulfatos de metal no cristalizados y para formar sal(es) de metal básica(s) para su uso aguas arriba como agentes neutralizantes (denominados también en el presente documento primeros agentes neutralizantes), el licor madre se purga del cristizador y se basifica con el fin de convertir los sulfatos de metal no cristalizados que quedan en el licor madre en dichas sales de metal básicas, tales como hidróxidos de metal (por ejemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, etc.). Cuando se basifica el licor madre, puede añadirse suficiente base para aumentar el nivel de pH hasta entre 7,5-10, o entre 7,5-9,5. Los hidróxidos de metal resultantes precipitan del licor madre, y pueden aislarse del licor madre por medio de filtración y lavarse para formar una torta, y pueden reempastarse para formar una suspensión. Por ejemplo, los hidróxidos de metal pueden recuperarse mediante filtración, espesamiento y filtración, o centrifugación, y lavarse entonces en el filtro o la centrífuga para formar la torta. Al menos una parte de la torta puede pasarse a un tanque de reempastado para suspenderse usando agua o disoluciones de proceso. Los hidróxidos de metal pueden hacerse precipitar de manera selectiva del licor madre; por ejemplo, por medio de un circuito de precipitación de una fase o de dos fases. Los circuitos de precipitación pueden usarse para hacer precipitar de manera selectiva los hidróxidos de metal de impurezas en los hidróxidos de metal debido a su presencia en el licor madre.

Los hidróxidos de metal se introducen aguas arriba en el proceso y se usan como agente neutralizante para neutralizar los ácidos introducidos en las fases de lixiviación y/o de refinado. Por ejemplo, aproximadamente del 0% al 40% de los hidróxidos de metal (por ejemplo, como torta) pueden introducirse en la fase de lixiviación; y aproximadamente del 60% al 100% de los hidróxidos de metal (por ejemplo, como torta) pueden introducirse en las fases de refinado. Usar los hidróxidos de metal como agente neutralizante reduce y/o elimina la necesidad de introducir agentes neutralizantes externos; esto reduce el uso de reactivos (y los costes asociados), y reduce y/o elimina fuentes adicionales de

impurezas que pueden impactar en la pureza del producto (por ejemplo, los cationes Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} del agente neutralizante externo), y requerirían de lo contrario que la tasa de purga de cristalizador fuera mayor para evitar la precipitación conjunta de las impurezas y la contaminación de los sulfatos de metal cristalizados. En algunos casos, para garantizar que hay una cantidad suficiente de sales de metal básicas, por ejemplo, hidróxidos de metal, disponible para su uso como agente neutralizante, la tasa a la que el licor madre se purga del cristalizador y se basifica para formar los hidróxidos de metal puede controlarse de modo que la cantidad de hidróxidos de metal formada sea al menos aproximadamente equivalente a, o aproximadamente equivalente a la cantidad de ácido introducida en las fases de lixiviación y/o de refinado. Por ejemplo, si la PLS refinada es de alta pureza, puede no ser necesario que la tasa de purga de cristalizador sea muy alta para gestionar la pureza de los sulfatos de metal cristalizados (por ejemplo, tal como se describió anteriormente); sin embargo, puede ser necesario que la tasa de purga de cristalizador no obstante se aumente para garantizar que una cantidad suficiente de hidróxidos de metal se forman para su uso aguas arriba. En otros casos, la tasa a la que el licor madre se purga del cristalizador y se basifica para formar los hidróxidos de metal puede controlarse de modo que la cantidad de hidróxidos de metal formada en combinación con una cantidad añadida de agente neutralizante externo sea al menos aproximadamente equivalente a, o aproximadamente equivalente a la cantidad de ácido introducida en las fases de lixiviación y/o de refinado; sin embargo, la cantidad de agente neutralizante externo añadida se mantendría suficientemente baja de modo que el uso del agente neutralizante externo no introdujese impurezas (por ejemplo, cationes Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , etc.) a una concentración que impactaría en la pureza de los sulfatos de metal cristalizados. En tales casos, una combinación de los hidróxidos de metal formados y el agente neutralizante externo puede usarse para gestionar los costes de capital y/u operativos. Además, la tasa a la que se dosifican los hidróxidos de metal a un proceso aguas arriba puede controlarse mediante un punto de ajuste de pH para dicho proceso (por ejemplo, lixiviación, refinado, etc.).

Además, usar las sales de metal básicas (por ejemplo, hidróxidos de metal) como agente neutralizante convierte las sales de metal básicas de vuelta a sulfatos de metal dentro de la PLS refinada. La PLS refinada, que comprende los sulfatos de metal convertidos, avanza entonces al cristalizador, en el que los sulfatos de metal convertidos pueden cristalizar y aislarse del licor madre. Este bucle de aislamiento y basificación del licor madre para convertir sulfatos de metal no cristalizados en disolución en sales de metal básicas, y usar esas sales de metal básicas como agentes neutralizantes para convertir las sales de metal básicas de vuelta a sulfatos de metal que pueden aislarse entonces por medio de cristalización, puede mejorar el rendimiento de sulfatos de metal cristalizados, aislados, obtenidos a partir de una materia prima particular.

Además de usar las sales de metal básicas, por ejemplo, hidróxidos de metal, como agente neutralizante, el proceso puede usar fuentes externas de agentes neutralizantes (por ejemplo, óxidos, hidróxidos, añadidos, etc.) en las fases de refinado para neutralizar ácidos, y/o para basificar la purga de licor madre que sale del cristalizador (denominadas también en el presente documento segundos agentes neutralizantes). La selección del/de los tipo(s) y de la(s) cantidad(es) de agente neutralizante externo puede depender, al menos en parte, de la naturaleza de las fases de refinado, y del tipo de sulfato de metal y otros componentes en el licor madre. Como reconocería un experto en la técnica, hay diferentes tipos de agentes neutralizantes externos que serían adecuados para su uso en las fases de refinado, y/o para su uso en la basificación del licor madre. Los agentes neutralizantes externos adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH) u óxido de magnesio (MgO). Por ejemplo, uno cualquiera o una combinación de hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH) y óxido de magnesio (MgO) puede usarse como agente neutralizante externo. Un experto en la técnica reconocería también que hay tipos de agentes neutralizantes externos que serían menos adecuados para su uso en las fases de refinado y/o para su uso en la basificación del licor madre. Por ejemplo, el uso de amoníaco como agente neutralizante externo puede dar como resultado la formación de sales dobles, tales como sales de sulfato de níquel-amonio, o complejos de metal, tales como o complejos de Ni y/o Co . Tales cationes, sales o complejos pueden hacer que los procesos no sean factibles, y/o aumentar los costes operativos y de capital debido a circuitos de extracción por disolvente requeridos.

La cantidad de agente neutralizante externo puede seleccionarse dependiendo de la naturaleza de las fases de refinado. Por ejemplo, si hay una alta concentración de Cu que es necesario eliminar en una fase de refinado, entonces puede necesitarse una alta concentración/volumen de agente neutralizante para neutralizar cualquier ácido generado en una fase de extracción por disolvente de cobre. Además, si hay una alta concentración de Fe que es necesario eliminar en una fase de refinado, entonces se necesitará una alta concentración/volumen de agente neutralizante para aumentar el pH y eliminar el Fe mediante hidrólisis.

El tipo de agente neutralizante externo puede seleccionarse para generar y recuperar, por medio de una etapa de recuperación de sal, un subproducto particular, tal como un subproducto que tiene valor comercial. Por ejemplo, si el agente neutralizante externo se selecciona para que sea hidróxido de potasio, entonces su uso generaría sulfato de potasio (K_2SO_4), un fertilizante. Si el agente neutralizante externo se selecciona para que sea hidróxido de calcio, entonces su uso generaría yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), un producto que puede desecharse como residuo, o usarse en pladur y construcción. Si el agente neutralizante externo se selecciona para que sea óxido de magnesio (MgO), entonces su uso generaría sulfato de magnesio. Si el agente neutralizante externo se selecciona para que sea hidróxido de litio (LiOH), entonces su uso generaría sulfato de litio.

El tipo de agente neutralizante externo puede seleccionarse también basándose en su capacidad para recuperarse, por medio de una etapa de recuperación de sal, y regenerarse, de modo que el agente neutralizante pueda usarse en el proceso y entonces regenerarse para su reutilización. Por ejemplo, si el agente neutralizante externo se selecciona para que sea hidróxido de sodio, entonces su uso generaría sulfato de sodio como subproducto. El hidróxido de sodio puede regenerarse a partir de sulfato de sodio por medio de electrólisis. En general, la electrólisis puede convertir directamente el subproducto sulfato de sodio de vuelta a hidróxido de sodio para su reutilización en el proceso, produciendo ácido sulfúrico durante la conversión. Más particularmente, la electrólisis usa un potencial eléctrico aplicado y una o más membranas de ion selectivo para regenerar un ácido y una base a partir de una disolución de sal, y se realiza usando una célula electroquímica que puede comprender dos o más compartimentos separados con membrana(s) selectiva(s). Por ejemplo, la electrólisis puede implicar una célula de 3 compartimentos que funciona bajo 6 V de potencial con una densidad de corriente de entre 1500-3000 A/m², que sería capaz de producir una disolución de hidróxido de sodio de aproximadamente el 20% en peso junto con una disolución de ácido sulfúrico de aproximadamente el 10% en peso a partir de sulfato de sodio, que ambas pueden recircularse para su uso aguas arriba en el proceso. Si el agente neutralizante externo se selecciona para que sea LiOH, entonces su uso generaría sulfato de litio que podría convertirse de vuelta a LiOH usando una etapa de recuperación aguas abajo tal como basificación y cristalización, o electrólisis, o podría convertirse en carbonato de litio como producto vendible.

En una o más realizaciones del proceso descrito en el presente documento, el proceso comprende basificar una porción del licor madre para convertir un sulfato de metal no cristalizado en una sal de metal básica tal como se describe y se representa en: el ejemplo 1 y la Fig. 2/Fig. 2a (por ejemplo, véase recuperación de níquel, cobalto y manganeso); el ejemplo 2 y la Fig. 3 (por ejemplo, véanse precipitación de hidróxido de cobalto y manganeso, precipitación de hidróxido de níquel); el ejemplo 3 y la Fig. 4 (por ejemplo, véanse recuperación de cobalto y manganeso, precipitación de hidróxido de níquel, hasta producción de sulfato de potasio); el ejemplo 4 y la Fig. 5 (por ejemplo, véanse precipitación de níquel, manganeso, cobalto (NMC), hasta producción de sulfato de potasio); el ejemplo 5 y la Fig. 7 (por ejemplo, véanse precipitación de hidróxido de cobalto, hasta planta de sulfato de sodio); y el ejemplo 7 y la Fig. 6 (por ejemplo, véanse circuito de precipitación de níquel y cobalto, hasta producción de sulfato de potasio).

Proceso para generar un sulfato de metal

En una o más realizaciones de la presente divulgación, el proceso descrito en el presente documento proporciona la cristalización o cocrystalización selectiva de uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel (NiSO₄), sulfato de cobalto (CoSO₄), sulfato de manganeso (MnSO₄) y sulfato de litio (Li₂SO₄). En una o más realizaciones, el proceso descrito en el presente documento proporciona la cristalización o cocrystalización selectiva de uno o dos de sulfato de níquel (NiSO₄), sulfato de cobalto (CoSO₄) y sulfato de manganeso (MnSO₄) cristalizados. En una o más realizaciones, el proceso descrito en el presente documento proporciona la cristalización selectiva de los tres de sulfato de níquel (NiSO₄), sulfato de cobalto (CoSO₄) y sulfato de manganeso (MnSO₄) cristalizados. En una o más realizaciones, el proceso descrito en el presente documento proporciona sulfatos de metal cristalizados, de calidad para baterías. En una o más realizaciones, el proceso proporciona sulfatos de metal cristalizados, de calidad para electrodeposición. En una o más realizaciones, el proceso descrito en el presente documento no usa circuitos de extracción por disolvente para aislar sulfatos de metal cristalizados, de calidad para baterías. En una o más realizaciones, el proceso descrito en el presente documento reduce los costes de capital y operativos; aumenta el rendimiento de sulfatos de metal cristalizados; y/o reduce o elimina sulfato de sodio como residuo sólido (cuando se usa hidróxido de sodio como agente neutralizante externo, y el sulfato de sodio se convierte de vuelta a hidróxido de sodio por medio de electrólisis, o cuando se reduce la cantidad de agente neutralizante externo requerida).

En algunas realizaciones, el proceso descrito en el presente documento reduce los costes de capital y operativos porque usa un cristizador para aislar sulfatos de metal cristalizados, en lugar de circuitos de extracción por disolvente. Aunque la cristalización requiere una entrada de energía, no requiere el uso de reactivos añadidos, reduciendo de ese modo los costes operativos. Además, los costes de capital asociados con la cristalización son menores que los asociados con circuitos de extracción por disolvente.

En otras realizaciones, el proceso descrito en el presente documento reduce los costes de capital y operativos reduciendo el uso de reactivos. Por ejemplo, un circuito de extracción por disolvente de níquel para formar sulfato de níquel requiere el consumo de 1 mol de ácido sulfúrico y 2 moles de hidróxido de sodio por mol de sulfato de níquel producido. Por el contrario, la cristalización no requiere el uso de ningún reactivo añadido. El proceso descrito en el presente documento puede reducir el uso de reactivos incluso si se usa una etapa de extracción por disolvente como parte de la fase de refinado, ya que dicha extracción por disolvente experimentará generalmente una carga más pequeña (es decir, impurezas a concentraciones menores), y así requerirá menos ácido y base. En algunas realizaciones, el proceso descrito en el presente documento reduce los costes de capital y operativos reduciendo el número de etapas de procesamiento. Reducir el número de etapas de proceso no solo reduce los costes de capital y operativos, también reduce la complejidad del proceso, y por tanto reduce la complejidad de la infraestructura y los conjuntos de habilidades necesarios para realizar el proceso. Por ejemplo, la extracción por disolvente es una operación unitaria relativamente compleja que requiere múltiples fases de extracción, lavado químico y separación; y que requiere sistemas para el tratamiento de corrientes de descarga acuosas, la eliminación de materias extrañas, la recuperación de vapor orgánico y la protección contra el fuego. Usando un cristizador para aislar sulfatos de metal

crystalizados, en lugar de circuitos de extracción por disolvente, puede evitarse tal complejidad de proceso (y los costes asociados).

En otras realizaciones, el proceso descrito en el presente documento aumenta el rendimiento de sulfatos de metal cristalizados reduciendo o impidiendo la adición de impurezas o componentes específicos en las fases de lixiviación y/o de refinado del proceso, tales como litio, sodio, potasio o magnesio. Por ejemplo, a medida que el rendimiento de un paso de sulfatos de metal cristalizados aumenta en el cristalizador, las concentraciones de impurezas tales como litio, sodio, etc. en el licor madre también aumentan. Como resultado, la tasa de purga de cristalizador tiene que aumentar también para gestionar la pureza de los sulfatos de metal cristalizados (por ejemplo, inhibiendo o impidiendo que las impurezas se aproximen a sus concentraciones de saturación en el licor madre). Sin embargo, aumentar la tasa de purga de cristalizador puede crear una ineficiencia, ya que los sulfatos de metal no cristalizados purgados se basificarán y precipitarán, consumiendo reactivos. Como tal, reducir o impedir la adición de estas impurezas en las fases de lixiviación y/o de refinado del proceso significa que el cristalizador puede hacerse funcionar a una tasa de purga menor al tiempo que se evita la cocrystalización de impurezas con los sulfatos de metal, lo que puede mejorar el rendimiento de un pase de sulfatos de metal cristalizados al tiempo que disminuye también los costes operativos. En una o más realizaciones del proceso de la presente divulgación, la adición de impurezas específicas (por ejemplo, litio, sodio, magnesio, etc.) se reduce o impide usando las sales de metal básicas (por ejemplo, los hidróxidos de metal $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, etc.) precipitadas a partir del licor madre que se purga del cristalizador. En algunas realizaciones, la precipitación y el lavado de las sales de metal básicas se controla cuidadosamente (por ejemplo, mediante la selección de niveles de pH, el uso de circuitos de precipitación de dos fases, etc.) para reducir o impedir la precipitación de impurezas (por ejemplo, litio, sodio, magnesio, etc.) en las sales de metal básicas.

En algunas realizaciones, el proceso descrito en el presente documento aumenta el rendimiento de sulfatos de metal cristalizados usando un bucle de aislamiento y basificación de licores madre de crystalización para convertir sulfatos de metal no cristalizados en disolución en sales de metal básicas (por ejemplo, hidróxidos de metal), y usando esas sales de metal básicas como agentes neutralizantes para convertir las sales de vuelta a sulfatos de metal para su crystalización. La naturaleza iterativa del bucle garantiza una recuperación muy buena de sulfatos de metal cristalizados.

En otras realizaciones, el proceso descrito en el presente documento reduce o elimina sulfato de sodio como corriente residual regenerando hidróxido de sodio a partir de sulfato de sodio. El sulfato de sodio es un subproducto con una comerciabilidad que se considera generalmente que es escasa, con el potencial de ser un problema residual costoso, desde un punto de vista tanto medioambiental como financiero.

Para obtener una mejor comprensión de la invención descrita en el presente documento, se exponen los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos son solo con fines ilustrativos. Por tanto, no deben limitar el alcance de esta divulgación de ninguna manera.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe un proceso hidrometalúrgico diseñado para procesar metales reciclados de masa negra que incluye Ni, Co, Mn y Li, y producir un material adecuado para la producción de baterías. Las principales etapas de proceso implicadas se describen en las siguientes secciones y se representan en la **Fig. 2**.

Lixiviación

Lixiviación de masa negra y lixiviado de NMC

Una masa negra con una composición química aproximada tal como se define en la tabla 1.0 a continuación se alimentó al circuito de lixiviación de masa negra a una tasa de alimentación de 4,3 toneladas métricas por hora, se lixivió en una serie de reactores atmosféricos usando una corriente de ácido diluida enfriada previamente y peróxido de hidrógeno con el fin de conseguir la disolución completa de metales valiosos tales como níquel, cobalto y litio. Esta lixiviación se controló para obtener un potencial de oxidación-reducción (ORP) adecuado para facilitar la lixiviación de componentes de alta oxidación, incluyendo manganeso y cobalto. Durante esta etapa, el grafito en la masa negra terminó en el residuo de lixiviación, que se filtró y se lavó y se separó usando un filtro de correo de vacío. El filtrado fuerte del filtro se transfirió a una etapa de nueva lixiviación de hidróxido de NMC, mientras que el lavado de filtrado débil del filtro se devolvió a la lixiviación de masa negra. Un ejemplo de la composición química del filtrado fuerte para la nueva lixiviación de hidróxido de NMC se define a continuación en la tabla 2.0. En la nueva lixiviación de hidróxido de NMC, cualquier hidróxido de NMC en exceso de un circuito de recuperación de NMC aguas abajo se volvió a solubilizar cuando se neutralizó con ácido sulfúrico (véase más adelante). La temperatura de la masa negra y de los reactores de nueva lixiviación se controló a 65°C por medio de un sistema de enfriamiento de recirculación externo. El polvo y los vapores perjudiciales de los tanques de lixiviación se recogieron en un lavador químico de columna empacada que usaba NaOH diluido para separar estos compuestos antes del tratamiento adicional y la descarga.

El licor de NMC resultante de la nueva lixiviación pasó a un circuito de extracción por disolvente de cobre aguas abajo por medio de un circuito de eliminación de fluoruro.

Tabla 1.0 – Composición química de Masa negra

Composición de elementos principales (% en peso)													
Masa negra	Ni	Co	Mn	Li	Na	C	Fe	Al	Cu	Mg	Zn	P	F
n.º 1	1,7	31,2	2	3,7	0,1	31,5	0,5	3,5	2,9	0,1	0,1	0,4	1,5
n.º 2	21,3	4,34	0,2	3,4	0,1	37	0,1	1	0,7	<0,1	<0,1	0,7	1,5
n.º 3	12,1	2,9	3,5	2,5	0,1	56	<0,1	1,4	1,3	<0,1	<0,1	0,3	1,9
n.º 4	21,3	18,4	16,9	6,4	<0,1	10,4	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	0,7	1,5

Tabla 2.0 - Composición química de filtrado fuerte para la nueva lixiviación de hidróxido de NMC

Composición de elementos principales (g/l)													
	Ni	Co	Mn	Li	Na	C	Fe	Al	Cu	Mg	Zn	P	F
Composición de filtrado fuerte	59,9	12	0,5	9,5	<0,1	0	0,3	2,7	2,1	<0,3	<0,2	1,8	2,2

SX de cobre

Extracción por disolvente de cobre

Se recuperó cobre mediante extracción por disolvente de cobre (SX de Cu) a partir de un flujo de disolución de lixiviado cargada de aproximadamente 15 m³/h (PLS; véase lixiviación) antes de someterse a un tratamiento adicional para recuperar níquel, cobalto y manganeso. El reactivo de extracción usado en este circuito de SX era LIX 860N-I o un compuesto orgánico con propiedades similares. La PLS rica en cobre se alimentó a una etapa de eliminación de compuestos orgánicos para impedir que los compuestos orgánicos residuales de la lixiviación de masa negra entrasen en contacto con los reactivos de extracción por disolvente de cobre que conduce a contaminación del compuesto orgánico de SX y la degradación del rendimiento. Esto se consiguió usando un filtro de múltiples medios que consiste en un empaquetamiento estructurado para hacer coalescer la masa del compuesto orgánico arrastrado. Debajo del empaquetamiento estaba un lecho de antracita sobre un lecho de granate de grano más fino. La antracita y el granate eliminaron los sólidos y actuaron como medios de coalescencia adicionales para el compuesto orgánico. Durante el funcionamiento, el compuesto orgánico se elevó y se recogió en la parte superior del filtro donde se purgó del proceso. Los sólidos retenidos en la unidad se eliminaron a través de una etapa de retrolavado y de filtración en la que la torta de filtro se descargó en un contenedor para su desecho. Finalmente, la PLS se alimentó a una unidad de columna de carbono activado granulado (GAC) en la que el contenido orgánico residual en el contenido acuoso tratado se descargó a menos de 1 ppmv antes de alimentarse al circuito de extracción. Como alternativa, o de manera suplementaria a esto, se usa una fase de lavado orgánico o una fase de evaporación/destilación para eliminar compuesto orgánico arrastrado conseguido a partir de lixiviación de masa negra.

El cobre en la PLS se cargó en tres fases de extracción SX de Cu y se lavó químicamente usando una porción de una disolución de separación ácida. El lavado químico del compuesto orgánico se realizó en dos fases para eliminar principalmente hierro que se cargó en el compuesto orgánico durante la extracción. La disolución acuosa lavada químicamente se devolvió al circuito de extracción.

El cobre y algo de ion férrico residual que se cargaron en el compuesto orgánico se separaron usando disolución de ácido sulfúrico. El licor de separación rico en sulfato de cobre se alimentó a una etapa de tratamiento orgánico para eliminar cualquier compuesto orgánico residual antes de enviarse a una planta de extracción electrolítica para producir material de cátodo de cobre.

La disolución de refinado de la extracción se alimentó también a una etapa de tratamiento orgánico antes de avanzar al circuito de eliminación de impurezas. Véase la Fig. 2 (SX de Cu).

Eliminación de impurezas

Precipitación de impurezas, nueva lixiviación de Fe/Al y precipitación

La disolución de refinado de la extracción por disolvente de cobre se alimentó a una etapa de precipitación en la que los hidróxidos de NMC producidos aguas abajo se usaron como agente neutralizante para reaccionar con el ácido

libre, hierro y sulfato de aluminio presentes. Los reactores se inyectaron con aire para garantizar que todo el hierro se oxidaba a la forma férrica. El hierro y el aluminio precipitaron como hidróxidos. En los reactores, los hidróxidos de NMC se convirtieron casi completamente de vuelta a sulfatos de metal.

5 La suspensión del tanque de precipitación de impurezas se bombeó a un filtro prensa en el que la torta de hidróxido de metal de impurezas se separó y se transfirió a un proceso de nueva lixiviación. El filtrado se alimentó a una etapa de filtración de acabado para eliminar cualquier partícula fina de la disolución antes de alimentar el circuito de intercambio iónico de impurezas aguas abajo.

10 La torta alimentada al circuito de nueva lixiviación se mezcló con una disolución de ácido sulfúrico que bajó el pH hasta aproximadamente 1,5 para disolver cualquier sólido de NMC residual presente en la torta. Dentro del mismo tren de reactores, el sistema se basificó para aumentar el pH hasta aproximadamente de 4 a 5,5 para facilitar la nueva precipitación de hierro y aluminio. La suspensión resultante se alimentó posteriormente a un filtro prensa en el que la torta se eliminó como residuo y el filtrado se recuperó de vuelta al proceso. Véase la Fig. 2 (precipitación de Fe/Al).

15

Intercambio iónico de impurezas

Intercambio iónico de impurezas

20 El propósito del intercambio iónico de impurezas (IX) era eliminar el cinc y el cobre residual de la PLS purificada antes de someterse a un tratamiento adicional para recuperar cobalto, níquel y manganeso. La alimentación de intercambio iónico se acondicionó previamente con ácido diluido para ajustar el pH de alimentación a o aproximadamente 3 antes de cargar las columnas.

25 Las columnas de intercambio iónico se empaquetaron con Lewatit VP OC 1026, o una resina de intercambio iónico equivalente que tenga una alta afinidad por el cinc. El cinc y otros metales de impurezas traza se cargaron en la resina en estas condiciones, mientras que la disolución rica en NMC pasó a través del circuito continuando al circuito de cristalización de NMC. Véase la Fig. 2 (circuito de IX de impurezas).

Cristalización de NMC

Cristalización de sulfato de níquel/cobalto/manganeso

35 El propósito del evaporador/de los cristalizadores de NMC era purificar los metales de sulfato de NMC cristalizándolos fuera de la disolución al tiempo que se dejaba atrás $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ en el licor madre. El efluente del circuito de intercambio iónico de impurezas aguas arriba se acondicionó previamente usando una disolución de ácido sulfúrico diluido para obtener un pH de 1 antes de alimentar el circuito de cristalización de NMC. El circuito consistía en un evaporador de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 65°C. Se inyectó agua en el evaporador para concentrar la disolución hasta ~10 -15 g/l de Li antes de las etapas de cristalización con enfriamiento posteriores.

40

45 La suspensión resultante se bombeó desde la rama de recirculación del evaporador a un conjunto de cristalizadores ultrarrápidos de vacío que redujeron gradualmente la temperatura hasta 20°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua lo que facilitó la cristalización de principalmente níquel, manganeso y cobalto como sulfatos hidratados al tiempo que dejaba las impurezas primarias predominantemente en el licor madre.

La suspensión resultante se enfrió entonces adicionalmente en una unidad de cristizador enfriada superficialmente usando un bucle de enfriamiento externo hasta temperaturas de tan solo 0°C (podrían usarse temperaturas mayores). La solubilidad reducida de los constituyentes de NMC en el licor a temperaturas menores dio como resultado producto cristalino adicional. El producto de sulfato de metal cristalizado total se alimentó a una unidad de filtración de correa y se lavó. La torta de sulfato de NMC volvió a disolverse entonces mezclándola con agua desmineralizada hasta 120 g/l (de NMC combinados) y se alimentó a la instalación de cátodo de batería aguas abajo. Algo o todo del filtrado se purgó al circuito de recuperación de NMC. Este era la purga de circuito de cristizador. También se purga licor madre adicional si lo dictan las condiciones de proceso. Véase la Fig. 2 (circuito de cristalización de NMC). Véase la tabla 3.0 para un ejemplo de un balance de masa de la etapa de cristalización de NMC, incluyendo las condiciones de proceso de cristizador, la corriente de alimentación de unidad de cristizador, la corriente de purga de circuito de cristizador, la corriente de producto de sulfato de metal cristalizado y la tasa de recuperación.

55

60 **Tabla 3.0** - Balance de masa de una etapa de cristalización de NMC

	Composición de elementos principales												
	Ni	Co	Mn	Li	Na	C	Fe	Al	Cu	Mg	Zn	P	F
Alimentación al evaporador/cristalizador (g/l)	58,7	19,8	49,6	8,4	0,8	0	0	0	0	0,3	0	1	0
Purga de cristalizador (g/l)	35,3	10,7	110	27,5	2,8	0	0	0	0	0,8	0	2,1	0
Cristales tras la separación y el lavado (% en peso)	11,4	4,8	4,5	0,2	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0
Tasa de evaporación % (masa evaporada/masa inicial total)	37												
Temperatura de evaporación (°C)	40												
Temperatura de cristalización con enfriamiento-temp. de purga de cristalizador (°C)	0												
% de tasa de recuperación de un pase a través	52-60												

Recuperación de níquel, cobalto y manganeso

5 El propósito del circuito de recuperación de NMC con alto contenido de Li era hacer precipitar el níquel, cobalto y manganeso a partir de la purga de cristalizador (por debajo de la saturación del cristalizador) como hidróxidos. El hidróxido de sodio se usó como modificador de pH. La purga de la cristalización de NMC se hizo reaccionar en reactores de tanque con agitación continua con hidróxido de sodio para funcionar a un pH de 8,5, lo que facilitó la precipitación de níquel, manganeso y cobalto como hidróxidos. El circuito consistía en un tren de reactores seguido de una unidad de filtración. El filtrado y lavado combinado del filtro prensa se transfirió aguas abajo al proceso de recuperación de litio.

15 El producto de torta lavado del filtro prensa consistía en los hidróxidos de NMC que se usaron como agente neutralizante para el circuito de precipitación de Fe/Al aguas arriba para reducir la adición de sodio en el bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de NMC. Cualquier hidróxido de NMC en exceso se devolvió a la nueva lixiviación de hidróxido de NMC y se hizo reaccionar con ácido sulfúrico

para volver a solubilizar los metales como sulfatos de vuelta a la disolución. Véase la Fig. 2 (precipitación de hidróxido de NMC).

A nivel general, un proceso para generar un sulfato de metal tal como se esbozó en el ejemplo 1 anterior puede describirse tal como sigue, con referencia a la Figura 2a.

Una materia prima que comprende material derivado de baterías de iones litio recicladas o chatarra de fabricación de baterías de iones litio se lixivia en primer lugar para formar una disolución acuosa que comprende sulfatos de metal. En algunas variantes, la materia prima puede comprender al menos el 50% de material derivado de baterías de iones litio recicladas o chatarra de fabricación de baterías de iones litio, pero son posibles otras composiciones de la materia prima.

Opcionalmente, pueden realizarse una o más etapas de filtración y de refinado adicionales para filtrar el lixiviado e eliminar diversas impurezas. Tal como se describió anteriormente en relación con el ejemplo 1, estas etapas pueden incluir filtración, eliminación de fluoruro, eliminación de cobre y eliminación de aluminio, hierro y cinc. La Figura 2a ilustra estas etapas conceptualmente como fase de "refinado" única.

Entonces se realiza una etapa de cristalización en la que sulfato de metal, que comprende sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, se cristaliza a partir de la disolución acuosa para formar sulfato de metal cristalizado en un licor madre. El licor madre comprende también un sulfato de metal no cristalizado. Durante la etapa de cristalización, el licor madre se purga y la tasa de purga se controla para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza de litio cuando se cristaliza el sulfato de metal. En algunas variantes del método, esto puede dar como resultado sulfatos de metal cristalizados que están sustancialmente libres de litio. Por ejemplo, los sulfatos de metal cristalizados pueden contener menos del 2% en peso de litio, o en algunas variantes menos del 1% o menos del 0,5%.

En algunas variantes del método, la etapa de cristalización se realiza a un nivel de pH en el intervalo 0-5, y en variantes particulares en el intervalo de 1,5-2,5.

El sulfato de metal cristalizado se separa entonces del licor madre.

Una porción del licor madre se basifica para convertir el sulfato de metal no cristalizado en una sal de metal básica que comprende hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto e hidróxido de manganeso. La basificación puede realizarse de diferentes modos, pero en algunas variantes comprende añadir una base que comprende un hidróxido de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, en particular hidróxido de sodio. En algunos ejemplos, añadir la base aumenta el nivel de pH hasta un intervalo de 7,5-10, en ejemplos particulares 7,5-9,5.

La sal de metal básica se usa entonces aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal, donde puede usarse como agente neutralizante.

En algunas variantes, la etapa de basificación incluye eliminar la sal de metal básica del licor madre como una torta. Por ejemplo, una primera porción de la torta, por ejemplo, hasta el 40%, puede usarse aguas arriba cuando se lixivia la materia prima. Otra porción de la torta, por ejemplo, el 60% o más, puede usarse en la fase de refinado, por ejemplo, añadirse en la fase de eliminación de Fe y Al. También es posible usar toda la torta en la fase de refinado.

Los sulfatos de metal cristalizados pueden ser de calidad para baterías y adecuados para la producción posterior de nuevos materiales de batería.

Ejemplo 2

En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de una disolución de sulfato de cobalto y de manganeso y una disolución de sulfato de níquel producidas a partir de una materia prima que contiene níquel, manganeso, cobalto y litio usando extracción por disolvente de Co/Mn, cristalización de Co/Mn y cristalización de Ni. Particularmente, lo siguiente describe un proceso que implica una fase de lixiviación de masa negra, seguida de una fase de eliminación de impurezas, una fase de eliminación de Co/Mn, una fase de cristalización de Co/Mn y una cristalización de níquel selectiva frente a litio. Las etapas de proceso principales implicadas, junto con variantes de operaciones unitarias, se representan en el diagrama de flujo de bloques de la Fig. 3.

Lixiviación

Lixiviación de masa negra y lixiviado de NMC

La alimentación de masa negra se lixivió en una serie de reactores atmosféricos usando una corriente de ácido diluida enfriada previamente y peróxido de hidrógeno con el fin de conseguir una disolución completa de metales valiosos tales como Ni, Co y litio. Esta lixiviación se controló para obtener un potencial de oxidación-reducción (ORP) adecuado

para facilitar la lixiviación de componentes de alta oxidación, incluyendo manganeso y cobalto. Durante esta etapa, el grafito en la masa negra terminó en el residuo de lixiviación, que se filtró y se lavó y se separó usando un filtro de correo de vacío. El filtrado fuerte (del filtro) se transfirió a una etapa de nueva lixiviación de hidróxido de NMC, mientras que el filtrado débil (lavado del filtro) se devolvió a la lixiviación de masa negra. En la nueva lixiviación de hidróxido de NMC, cualquier hidróxido de NMC en exceso de un circuito de recuperación de NMC aguas abajo volvió a solubilizarse cuando se neutralizó con ácido sulfúrico (véase más adelante). La temperatura de la masa negra y los reactores de nueva lixiviación se controló a 65°C por medio de un sistema de enfriamiento de recirculación externo. El polvo y los vapores perjudiciales de los tanques de lixiviación se recogieron en un lavador químico de columna empaquetada que usaba NaOH diluido para separar estos compuestos antes del tratamiento adicional y la descarga. El licor de NMC resultante de la nueva lixiviación pasó a un circuito de extracción por disolvente de cobre aguas abajo por medio de un circuito de eliminación de fluoruro.

SX de cobre

Extracción por disolvente de cobre

Se recuperó cobre mediante extracción por disolvente de cobre (SX de Cu) a partir de una disolución de lixiviado cargada (PLS; véase lixiviación) antes de someterse a un tratamiento adicional para recuperar níquel, cobalto y manganeso. El reactivo de extracción usado en este circuito de SX era LIX 860N-I o un agente de extracción orgánico con propiedades similares. La PLS rica en cobre se alimentó a una etapa de eliminación de compuestos orgánicos para impedir que los compuestos orgánicos residuales de la lixiviación de masa negra entrasen en contacto con los reactivos de extracción por disolvente de cobre lo que conduce a contaminación del agente de extracción orgánico de SX y la degradación del rendimiento. Esto se consiguió usando un filtro de múltiples medios que consiste en un empaquetamiento estructurado para coalescer la masa de compuesto orgánico arrastrado. Debajo del empaquetamiento estaba un lecho de antracita sobre un lecho de granate de grano más fino. La antracita y el granate eliminaron los sólidos y actuaron como medios de coalescencia adicionales para el compuesto orgánico. Durante el funcionamiento, el compuesto orgánico se elevó y se recogió en la parte superior del filtro donde se purgó del proceso. Los sólidos retenidos en la unidad se eliminaron a través de una etapa de retrolavado y de filtración en la que la torta de filtro se descargó en un contenedor para su desecho por otros. Finalmente, la PLS se alimentó a una unidad de columna de carbono activado granulado (GAC) en la que el contenido orgánico residual en el contenido acuoso tratado se descargó a menos de 1 ppmv antes de alimentarse al circuito de extracción. Como alternativa, o de manera suplementaria a esto, se usa una fase de lavado orgánico o una fase de evaporación/destilación para eliminar el compuesto orgánico arrastrado conseguido a partir de lixiviación de masa negra.

El cobre en la PLS se cargó en tres fases de extracción SX de Cu y se lavó químicamente usando una porción de una disolución de separación ácida. El lavado químico del compuesto orgánico se realizó en dos fases para eliminar principalmente el hierro que se cargó en el compuesto orgánico durante la extracción. La disolución acuosa lavada químicamente se devolvió al circuito de extracción.

El cobre y algo de ion férrico residual que se cargaron en el agente de extracción orgánico se separaron usando disolución de ácido sulfúrico. El licor de separación rico en sulfato de cobre se alimentó a una etapa de tratamiento orgánico para eliminar cualquier compuesto orgánico residual antes de enviarse a una planta de deposición electrolítica (EW) para producir material de cátodo de cobre.

La disolución de refinado de la extracción se alimentó también a una etapa de tratamiento orgánico antes de avanzar al circuito de eliminación de impurezas.

Eliminación de impurezas

Precipitación de impurezas, nueva lixiviación de Fe/Al y precipitación

La disolución de refinado de la extracción por disolvente de cobre se alimentó a un circuito de precipitación en el que los hidróxidos de NMC producidos aguas abajo se usaron como agente neutralizante para reaccionar con el ácido libre, hierro y sulfato de aluminio presentes. Los reactores se inyectaron con aire para garantizar que todo el hierro se oxidaba a la forma férrica. El hierro y el aluminio precipitaron como hidróxidos a aproximadamente pH 5-5,5. En los reactores, los hidróxidos de NMC se convirtieron casi completamente de vuelta a sulfatos de metal. La suspensión de los tanques de precipitación de impurezas se bombeó a un filtro prensa en el que la torta de hidróxido de metal de impurezas se separó y se transfirió a un proceso de nueva lixiviación. El filtrado se alimentó a una etapa de filtración de acabado para eliminar cualquier partícula fina de la disolución antes de alimentar el circuito de extracción por disolvente de Co/Mn aguas abajo.

La torta alimentada al circuito de nueva lixiviación se mezcló con una disolución de ácido sulfúrico que bajó el pH hasta aproximadamente 1,5 para disolver cualquier sólido de NMC residual presente en la torta. Dentro del mismo tren de reactores, el sistema se basificó para aumentar el pH hasta aproximadamente de 4 a 5,5 para facilitar la nueva precipitación de hierro y aluminio. La suspensión resultante se alimentó posteriormente a un filtro prensa en el que la torta se eliminó como residuo y el filtrado se recuperó de vuelta al proceso.

Extracción por disolvente de Co/Mn y purificación*Extracción por disolvente de Co/Mn*

5

El propósito de la SX de Co/Mn es separar cobalto y manganeso de un licor que contiene níquel al tiempo que se eliminan adicionalmente impurezas residuales en el licor de separación rico en Co y Mn antes de la cristalización.

10

El agente de extracción usado en este circuito de SX es Cyanex 272 disponible comercialmente (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfénico) diluido en un disolvente alifático de punto de inflamación alto (denominado a lo largo del presente documento compuesto orgánico o agente de extracción orgánico).

15

Se usó sulfato de níquel reciclado del circuito de cristalización de níquel aguas abajo para precargar el agente de extracción orgánico separado hasta una medida, y suplementado posteriormente con hidróxido de sodio para el control del pH, la carga adicional y para neutralizar el ácido libre generado a partir de la carga. El refinado de la etapa de precarga que contiene los sulfatos de metal no cargados se alimentó a la etapa de precipitación de hidróxido de Ni.

20

En la extracción, cobalto, manganeso y níquel traza, así como algunas impurezas residuales se extrajeron en el agente de extracción orgánico. El agente de extracción orgánico cargado se lavó químicamente para eliminar las impurezas afiliadas débilmente antes de separar el cobalto y el manganeso del agente de extracción orgánico con una disolución de ácido sulfúrico. Una porción de la disolución de separación de cobalto se usó para el lavado químico, dirigiéndose el balance al tratamiento orgánico para reducir los compuestos orgánicos residuales hasta menos de 1 ppmv antes de dirigirse al circuito de purificación de cobalto y manganeso/circuito de eliminación de impurezas. La corriente de refinado rico en níquel de la extracción se alimentó también a una etapa de tratamiento orgánico antes de avanzar continuando al proceso de recuperación de níquel.

25

30

El licor de separación rico en Co/Mn libre de compuesto orgánico se alimentó a un proceso de intercambio de iones cinc a pH 3 (véase circuito de eliminación de impurezas). Las columnas de intercambio iónico se empaquetaron con Lewatit VP OC 1026 o una resina de intercambio iónico equivalente que liberaba iones hidrógeno a medida que captaban cinc y cualquier ion cobre y hierro tras de la disolución rica en Co/Mn. La disolución rica en Co/Mn se hizo pasar a través de las columnas de intercambio iónico en las que el cinc, que tiene una alta afinidad por la resina, se cargó. La disolución de efluente en la salida de la columna se bombeó al circuito de cristalización de cobalto y manganeso.

35

Se usó una disolución de eluyente de ácido sulfúrico diluido para separar el cinc cargado de la resina saturada. El eluato rico en cinc se alimentó a un tren de reactores en el que se añadió hidrosulfuro de sodio (NaHS) para hacer precipitar cinc como sulfuro. Los sólidos se separaron en un filtro prensa y se dirigieron a un tambor para su almacenamiento. El filtrado se neutralizó entonces con hidróxido de cobalto y de manganeso en exceso producido a partir de un proceso de precipitación de hidróxido de cobalto y de manganeso aguas abajo que precipitó cualquier impureza de metal residual, que entonces se filtró y se eliminó del proceso. El filtrado recuperado se combinó con el efluente de IX de Zn y se dirigió al circuito de cristalización de sulfato de cobalto y de manganeso.

40

Cristalización de sulfato de cobalto y de manganeso

45

La disolución de alimentación combinada se acidificó usando una disolución de ácido sulfúrico diluido para conseguir un pH objetivo de <1.

50

El propósito del circuito de evaporación/cristalización de Co/Mn era purificar el sulfato de Co/Mn cristalizándolo fuera de la disolución al tiempo que se dejaban atrás impurezas residuales (por ejemplo, Ni, Na, Mg, Li y Ca) en el licor madre.

55

El circuito consistía en un evaporador de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 80°C. Se inyectó agua en el evaporador para concentrar la disolución y conseguir una conversión de pase único de cobalto y manganeso combinados que era al menos aproximadamente equivalente al ácido generado aguas arriba en el proceso.

60

El licor cargado se alimentó entonces a un circuito de cristalización evaporativa que se hizo funcionar a vacío para enfriar de manera ultrarrápida la disolución hasta 30°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua, forzando que una combinación de sales de sulfato de cobalto y de manganeso cristalizasen fuera de la disolución. Los cristales se descargaron del cristalizador y se alimentaron a una centrifuga en la que se deshidrataron y se lavaron. La torta se descargó en un tanque, en el que volvió a disolverse usando condensado caliente del evaporador/cristalizador hasta una concentración objetivo de 120 g/l (Co+Mn).

Las impurezas que se acumulan en el licor madre de cristalización de Co/Mn se controlaron por medio de una purga de proceso que se monitorizó y se purgó para garantizar que se alcanzaban los requisitos de producto de sólidos cristalizados.

5 **Cristalización de sulfato de níquel**

El refinado rico en níquel del proceso de extracción por disolvente de Co/Mn se acidificó usando ácido sulfúrico hasta un pH de 1 antes de alimentar la unidad de evaporación/circuito de cristalización de sulfato de níquel.

10 El circuito consistía en un cristizador evaporativo de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 80°C. Se inyectó agua en el evaporador para proporcionar una tasa de purga de cristizador de modo que cuando la purga se basificó, generó una cantidad de hidróxido de NMC al menos aproximadamente equivalente al ácido generado aguas arriba en el proceso.

15 El licor cargado se alimentó entonces a un circuito de cristalización evaporativa que se hizo funcionar a vacío para enfriar de manera ultrarrápida la disolución hasta 30°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua, forzando a que sal de sulfato de níquel cristalizase fuera de la disolución. Los cristales se descargaron del cristizador y se alimentaron a una centrífuga en la que se deshidrataron y se lavaron. La torta se descargó en un tanque, en el que volvió a disolverse usando condensado caliente del evaporador/cristizador hasta una concentración objetivo de Ni a 120 g/l.

20 Las impurezas que se acumularon en el licor madre de cristalización de Ni (tal como magnesio, sodio, etc.) se controlaron por medio de una purga de proceso que se monitorizó y se purgó para garantizar que se alcanzaban los requisitos de producto de sólidos cristalizados.

Precipitación de hidróxido de cobalto y manganeso

30 La purga de proceso del circuito de cristalización de sulfato de cobalto y de manganeso se alimentó al circuito de precipitación de cobalto y manganeso en el que se añadió hidróxido de sodio para funcionar a pH de 8,5 lo que facilitó la precipitación de cobalto y manganeso como hidróxidos. El circuito consistía en un tren de reactores seguido de una unidad de filtración. El filtrado y el lavado del filtro prensa se transfirieron aguas abajo a la planta de recuperación de litio.

35 El producto de torta lavado del filtro prensa consistía en los hidróxidos de cobalto y de manganeso que se usaron como agente neutralizante para los circuitos de eliminación de impurezas y de hierro/aluminio aguas arriba para reducir la adición de sodio a bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de cobalto y manganeso.

40 **Precipitación de hidróxido de níquel**

El refinado de la etapa de precarga y la purga de cristizador de sulfato de níquel se alimentaron al circuito de precipitación de níquel en el que se añadió hidróxido de sodio para funcionar a un pH de 8 lo que facilitó la precipitación de hidróxido de níquel. El circuito consistía en tren de reactores seguido de una unidad de filtración. El filtrado y el lavado del filtro prensa se transfirieron aguas abajo al proceso de recuperación de litio.

El producto de torta de la unidad de filtración consistía principalmente en hidróxido de níquel que se usó como agente neutralizante para el circuito de eliminación de hierro/aluminio para reducir la adición de sodio al bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de sulfato de níquel. Cualquier hidróxido de NMC en exceso se devolvió a la nueva lixiviación de NMC (véase lixiviación) y se hizo reaccionar con ácido sulfúrico para volver a solubilizar los metales como sulfatos de vuelta a la disolución.

Ejemplo 3

55 En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe otro proceso hidrometalúrgico para la recuperación de un sulfato de cobalto y de manganeso y un sulfato de níquel producidos a partir de una materia prima que contiene NMC usando extracción por disolvente de Co/Mn, cristalización de Co/Mn y cristalización de Ni. Particularmente, lo siguiente describe un proceso que implica una fase de lixiviación de mata, con fase de eliminación de Co/Mn, cristalización de Co/Mn y cristalización de Ni selectiva (o no) con respecto a potasio. Las etapas de proceso principales implicadas se representan en el diagrama de flujo de bloques de la Fig. 4.

Lixiviado de mata

Lixiviado atmosférico

65

La materia prima de mata sin procesar que contenía (en peso) cobre-29%, níquel-42%, hierro-0,8% y cobalto-1,5% se alimentó a un circuito de trituración a una tasa de alimentación de aproximadamente 14 toneladas métricas por hora. La suspensión de mata molida resultante se alimentó a un tren de reactores que funcionaba a 85°C en condiciones atmosféricas, en el que se mezcló con electrolito gastado del proceso de deposición electrolítica de cobre aguas abajo. Se inyectó oxígeno en tanques de reactor iniciales lo que fomentó la lixiviación de la mata. El níquel en la mata, que existe principalmente como heazlewoodita (Ni_3S_2), reaccionó con el electrolito gastado y oxígeno para formar sulfato de níquel en disolución y algunos sólidos de milerita (NiS). No se introdujo nada de oxígeno adicional en los tanques finales dentro del tren de reactores lo que facilitó las reacciones de metátesis entre el sulfato de cobre presente en el electrolito gastado, el cobre lixiviado de los tanques de reactor iniciales y el níquel restante presente como Ni_3S_2 para solubilizarse predominantemente como sulfato de níquel al tiempo que se generaba principalmente sulfuro de cobre. La disolución rica en níquel se separó entonces de la mata restante por medio de una etapa de filtración y avanzó al circuito de eliminación de hierro. La mata restante se envió a lixiviación oxidativa a presión.

Lixiviación oxidativa a presión

El objetivo de la etapa de lixiviación oxidativa a presión era maximizar la disolución de mata enriquecida en cobre del circuito de lixiviación atmosférica. La mata se mezcló con electrolito gastado de la extracción electrolítica y ácido sulfúrico concentrado en un autoclave que funcionaba a 600 kPa y >130°C. Se añadieron oxígeno y agua de enfriamiento directamente al autoclave. Cualquier residuo que quedase tras la lixiviación, ahora concentrado en PGM, se separó por medio de una etapa de filtración y se vendió a refinerías de PGM. El filtrado rico en cobre se purificó y se enfrió antes de avanzar a la extracción electrolítica de cobre.

Eliminación de cobre

Deposición electrolítica de cobre

El filtrado rico en cobre del circuito de lixiviación oxidativa a presión se alimenta a la casa de tanques en la que se produce material de cátodo de cobre. El electrolito gastado se recircula de vuelta a los circuitos de lixiviado atmosférico y a presión.

Eliminación de hierro

Circuito de precipitación de hierro

La disolución rica en níquel del lixiviado atmosférico se alimentó al tren de reactores, en el que el hidróxido de níquel y el hidróxido de Co/Mn producidos aguas abajo se usaron como agentes neutralizantes primarios para elevar el pH hasta aproximadamente de 4 a 5,5, usándose hidróxido de potasio para suplementar. Los reactores se inyectaron con aire para garantizar que todo el hierro se oxidaba a la forma férrica. En estas condiciones, la mayoría del hierro se hizo precipitar del licor, mientras que los hidróxidos de níquel y de cobalto y de manganeso se convertían casi completamente de vuelta a sulfatos de metal.

La suspensión resultante se alimentó a un espesador, en el que la suspensión de corriente de fondo se bombeó a un banco de filtros prensa en los que principalmente se separó residuo de hidróxido de hierro y se transfirió a una etapa de proceso de nueva lixiviación. El filtrado acabado se combinó con la corriente superior del espesador y se alimentó continuando al circuito de extracción por disolvente de Co/Mn.

En la etapa de nueva lixiviación, la torta de residuo se mezcló con una disolución de ácido sulfúrico que bajó el pH hasta aproximadamente 1,5 para disolver cualquier sólido de hidróxido de níquel y de cobalto/manganeso residual presente en la torta. Dentro del mismo tren de reactores, el sistema se basificó usando hidróxido de potasio para aumentar el pH hasta aproximadamente 5 para facilitar la nueva precipitación de hierro. La suspensión resultante se alimentó posteriormente a un filtro prensa en el que la torta se eliminó como residuo del proceso y el filtrado se recuperó de vuelta al proceso para el circuito de precipitación de hidróxido de níquel.

Extracción por disolvente de cobalto/manganeso

Extracción por disolvente de cobalto/manganeso

El propósito de extracción por disolvente de Co/Mn era separar Co/Mn del licor que contenía níquel al tiempo que se eliminaban adicionalmente impurezas residuales en el licor de separación rico en Co/Mn antes de la cristalización.

El agente de extracción orgánico usado en este circuito de SX era Cyanex 272 disponible comercialmente (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfénico) diluido en un disolvente alifático de punto de inflamación alto.

Se usó sulfato de níquel reciclado de un circuito de cristalización de níquel aguas abajo para precargar el agente de extracción orgánico separado hasta una medida, suplementándose posteriormente hidróxido de potasio para el control

de pH, la carga adicional y para neutralizar el ácido libre generado a partir de la carga. El refinado de la etapa de precarga que contenía el sulfato de níquel no cargado se alimentó a la etapa de precipitación de níquel.

En la extracción, el cobalto y el manganeso, así como algunas impurezas residuales se extrajeron en el agente de extracción orgánico. El agente de extracción orgánico cargado se lavó químicamente entonces para eliminar las impurezas afiliadas débilmente antes de separar el Co/Mn del agente de extracción orgánico con una disolución de ácido sulfúrico. Una porción de la disolución de separación de Co/Mn se usó entonces para el lavado químico dirigiéndose el balance al tratamiento orgánico para reducir los compuestos orgánicos residuales hasta menos de 1 ppmv antes de dirigirse a un circuito de purificación/circuito de eliminación de impurezas. La corriente de refinado rico en níquel de la extracción se alimentó también a una etapa de tratamiento orgánico antes de avanzar continuando al circuito de cristalización de níquel.

El licor de separación rico en cobalto libre de compuesto orgánico se alimentó a un proceso de intercambio de iones cobre. Las columnas de intercambio iónico se empaquetaron con Amberlite 718 o una resina de intercambio iónico equivalente que liberaba iones hidrógeno a medida que capturaban cobre, níquel traza y otras impurezas de la disolución rica en Co/Mn. La disolución rica en Co/Mn se hizo pasar a través de las columnas de intercambio iónico en las que se cargó cobre con una alta afinidad por la resina. La disolución de refinado rico en Co/Mn se alimentó entonces a una etapa de precipitación de acabado en la que el hidróxido de Co/Mn de una etapa de precipitación aguas abajo se usó como fuente de álcali para elevar el pH de la disolución y hacer precipitar cualquier hierro residual presente. El residuo se filtró y la disolución rica en Co/Mn tratada se bombeó a un circuito de cristalización de cobalto/Mn. Se usó una disolución de ácido sulfúrico para eluir el cobre cargado de la resina saturada que se recirculó aguas arriba al circuito de lixiviación de POX.

Cristalización de cobalto/manganeso

La disolución rica en Co/Mn tratada del circuito de eliminación de impurezas aguas arriba se acidificó usando una disolución de ácido sulfúrico diluido hasta un pH objetivo de <1.

El circuito consistía en un cristizador evaporativo de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 80°C. Se inyectó agua en el evaporador para concentrar la disolución y conseguir una conversión de pase único de cobalto y manganeso y que era al menos aproximadamente equivalente al ácido generado aguas arriba en el proceso.

El licor cargado se alimentó entonces a un circuito de cristalización evaporativa que se hizo funcionar a vacío para enfriar de manera ultrarrápida la disolución hasta 30°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua, forzando que las sales sulfato de cobalto y de manganeso hidratadas cristalizaran fuera de la disolución. Los cristales se descargaron del cristizador y se alimentaron a una centrífuga en la que se deshidrataron y se lavaron. La torta se descargó en un tanque, en el que volvió a disolverse usando condensado caliente del evaporador/cristizador hasta una concentración objetivo de 120 g/l (Co+Mn).

Las impurezas que se acumularon en el licor madre de cristalización de Co/Mn se controlaron por medio de una purga de proceso que se monitorizó y se purgó para garantizar que se alcanzaban los requisitos de producto de sólidos cristalizados.

Recuperación de cobalto y manganeso

La purga de proceso del circuito de cristalización de sulfato de Co/Mn se alimentó un tren de reactores en el que se añadió hidróxido de potasio y se hizo funcionar a pH 8,5 lo que facilitó la precipitación de principalmente cobalto y manganeso como hidróxidos. La suspensión resultante se alimentó una unidad de filtración en la que los sólidos se usaron como agente de precipitación en los circuitos de eliminación de impurezas y de eliminación de hierro aguas arriba. El filtrado y el lavado de la unidad de separación sólido/líquido se bombearon al circuito de producción de sulfato de potasio.

Cristalización de sulfato de níquel

El refinado rico en níquel del proceso de extracción por disolvente de Co/Mn se acidificó usando ácido sulfúrico hasta un pH de 1 antes de alimentar el circuito de cristalización de sulfato de níquel.

El circuito consistía en un cristizador evaporativo de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 80°C. Se inyectó agua en el evaporador para proporcionar una tasa de purga de cristizador de modo que cuando la purga se basificó generó una cantidad de hidróxido de NMC al menos aproximadamente equivalente al ácido total añadido y generado aguas arriba en el proceso.

El licor cargado se alimentó entonces a un circuito de cristalización evaporativa que se hizo funcionar a vacío para enfriar de manera ultrarrápida la disolución hasta 30°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua, forzando que una sal de sulfato de níquel hidratado cristalizase fuera de la disolución. Los cristales se descargaron del cristizador y se alimentaron a una centrífuga en la que se deshidrataron y se lavaron. La torta se descargó en un tanque, en el que volvió a disolverse usando condensado caliente del evaporador/cristalizador hasta una concentración objetivo de 120 g/l de níquel.

Las impurezas que se acumularon en la cristalización de sulfato de níquel licor madre se controlaron por medio de una purga de proceso que se monitorizó y se purgó para garantizar que se alcanzaban los requisitos de producto de sólidos cristalizados.

Precipitación de hidróxido de níquel

La purga de proceso de los circuitos de cristalización de sulfato de níquel se usó para proporcionar níquel como agente de precarga en el circuito de extracción por disolvente de Co/Mn. El níquel se cargó en el agente de extracción orgánico separado hasta una medida, y se suplementó con hidróxido de potasio (tal como se describió anteriormente).

El refinado de la etapa de precarga se alimentó al circuito de precipitación de níquel en el que se añadió hidróxido de potasio para funcionar a un pH de 8 lo que facilitó la precipitación de níquel como hidróxido. El circuito consistía en un tren de reactores seguido de una unidad de filtración. El filtrado y el lavado del filtro se transfirieron aguas abajo al proceso de producción de sulfato de potasio.

El producto de torta de la unidad de filtración consistía principalmente en hidróxido de níquel y se usó como agente neutralizante para el circuito de eliminación de hierro para reducir la adición de potasio al bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de sulfato de níquel.

Ejemplo 4

En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe otro proceso hidrometalúrgico para la recuperación de una disolución de sulfato de níquel, cobalto y manganeso producida a partir de una materia prima que contiene NMC usando cristalización de Ni/Co/Mn. Particularmente, lo siguiente describe un proceso que implica una fase de lixiviación de mata, con cristalización de NMC selectiva (o no) con respecto a potasio. Las etapas de proceso principales implicadas se representan en el diagrama de flujo de bloques de la Fig. 5.

Lixiviado de mata

La materia prima de mata sin procesar que contenía (en peso) cobre-32,2%, níquel - 40,7%, hierro-5%, cobalto-3,6% y azufre-18,3% se alimentó a un circuito de trituración a una tasa de alimentación de aproximadamente 19,5 toneladas métricas por hora. La suspensión de mata molida resultante se alimentó a un tren de reactores que funcionaba a 85°C en condiciones atmosféricas, en el que se mezcló con electrolito gastado del proceso de deposición electrolítica de cobre aguas abajo. Se inyectó oxígeno en tanques de reactor iniciales lo que fomenta la lixiviación de la mata. El níquel en la mata, que existe principalmente como heazlewoodita (Ni_3S_2), reaccionó con el electrolito gastado y oxígeno para formar sulfato de níquel en disolución y algunos sólidos de milerita (NiS). No se introdujo nada de oxígeno adicional en los tanques finales dentro del tren de reactores lo que facilitó las reacciones de metátesis entre el sulfato de cobre presente en el electrolito gastado, el cobre lixiviado de los tanques de reactor iniciales y el níquel restante presente como Ni_3S_2 para solubilizarse predominantemente como sulfato de níquel al tiempo que se generaba principalmente sulfuro de cobre. La disolución rica en níquel se separó entonces de la mata restante por medio de una etapa de filtración y avanzó al circuito de eliminación de hierro. La mata restante se envió a lixiviación oxidativa a presión.

Lixiviación oxidativa a presión

La mata se mezcló con electrolito gastado de la extracción electrolítica y ácido sulfúrico concentrado en un autoclave que funcionaba a 600 kPa y 150°C. Se añadieron oxígeno y agua de enfriamiento directamente al autoclave. Tras la lixiviación, cualquier residuo restante se separó por medio de una etapa de filtración y se envió a la refinería de PGM. El filtrado rico en cobre se purificó y se enfrió antes de avanzar a la extracción electrolítica de cobre.

Circuito de eliminación de cobre

Deposición electrolítica

El filtrado rico en cobre del circuito de lixiviación oxidativa a presión se alimenta a la casa de tanques en la que se produce material de cátodo de cobre. El electrolito gastado se recircula de vuelta a los circuitos de lixiviado atmosférico y a presión.

Eliminación de hierro

Circuito de precipitación de hierro

La disolución rica en níquel del lixiviado atmosférico se alimentó a un tren de reactores, en el que el hidróxido de Ni/Mn/Co producido aguas abajo se usaron como agentes neutralizantes primarios para elevar el pH hasta aproximadamente de 4 a 5,5, usándose hidróxido de potasio se usó para suplementar. Los reactores se inyectaron con aire para garantizar que todo el hierro se oxidaba a la forma férrica. En estas condiciones la mayoría del hierro se hizo precipitar del licor, al tiempo que los hidróxidos de níquel, manganeso y cobalto se convertían casi completamente de vuelta a sulfatos de metal.

La suspensión resultante se alimentó a un espesador, en el que la suspensión de corriente de fondo se bombeó a un banco de filtros prensa en el que principalmente se separó residuo de hidróxido de hierro y se transfirió a una etapa de proceso de nueva lixiviación. El filtrado acabado se combinó con la corriente superior del espesador y se alimentó continuando al circuito de intercambio iónico de impurezas.

En la etapa de nueva lixiviación, la torta de residuo se mezcló con una disolución de ácido sulfúrico que baja el pH hasta aproximadamente 1,5 para disolver cualquier sólido de hidróxido de níquel y Co/Mn residual presente en la torta. Dentro del mismo tren de reactores, el sistema se basificó usando hidróxido de potasio para aumentar el pH hasta aproximadamente 5,5 para facilitar la nueva precipitación de hierro. La suspensión resultante se alimentó posteriormente a un filtro prensa en el que la torta se eliminó como residuo del proceso y el filtrado se recuperó de vuelta al proceso para el circuito de precipitación de hidróxido de níquel.

Circuito de eliminación de impurezas*Circuito de intercambio iónico de impurezas*

El propósito del circuito de intercambio iónico de impurezas era eliminar el cobre, cinc, hierro residual y otras impurezas de metal del licor rico en NMC antes de la cristalización de NMC.

Las columnas de intercambio iónico se empaquetaron con Lewatit VP OC 1026 o una resina de intercambio iónico equivalente que liberaba iones hidrógeno como cobre, y se cargaron otras impurezas de la disolución rica en NMC. La disolución de refinado rico en NMC se alimentó entonces al circuito de cristalización de NMC. Se usó una disolución de ácido sulfúrico para eluir el cobre cargado de la resina saturada que se recirculó aguas arriba al circuito de lixiviación de POX.

Cristalización de NMC

El efluente rico en NMC del circuito de intercambio iónico de impurezas se acidificó usando ácido sulfúrico hasta un pH de 1 antes de alimentar el circuito de cristalización de NMC.

El circuito consistía en un cristizador evaporativo de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 80°C. Se inyectó agua en el evaporador para concentrar la disolución y conseguir una conversión de pase único de níquel, manganeso y cobalto que era al menos aproximadamente equivalente al ácido generado aguas arriba en el proceso.

El licor cargado se alimentó entonces a un circuito de cristalización evaporativa que se hizo funcionar a vacío para enfriar de manera ultrarrápida la disolución hasta 30°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua, forzando que una sal hidratada de sulfato de níquel, manganeso y cobalto mixto cristalizase fuera de la disolución. Los cristales se descargaron del cristizador y se alimentaron a una centrifuga en la que se deshidrataron y se lavaron. La torta se descargó en un tanque, en el que volvió a disolverse usando condensado caliente del evaporador/cristizador hasta una concentración objetivo de 120 g/l (Ni+Mn+Co).

Las impurezas que se acumularon en el licor madre de cristalización de NMC se controlaron por medio de una purga de proceso que se monitorizó y se purgó para garantizar que se alcanzaban los requisitos de producto de sólidos cristalizados.

Precipitación de níquel, manganeso cobalto (NMC)

La purga de proceso del circuito de cristalización de sulfato de NMC se alimentó al circuito de precipitación de hidróxido de NMC en el que se añadió hidróxido de potasio para funcionar a un pH de 8,5 lo que facilitó la precipitación de hidróxidos de NMC. El circuito consistía en un tren de reactores seguido de una unidad de filtración. El filtrado y el lavado del filtro se transfirieron aguas abajo a un proceso de producción de sulfato de potasio.

El producto de torta de la unidad de filtración consistía principalmente en hidróxidos de NMC que se usaron como agente neutralizante para el circuito de eliminación de hierro para reducir la adición de potasio al bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de NMC.

5 Ejemplo 5

En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe otro proceso hidrometalúrgico para la recuperación de una disolución de sulfato de cobalto producida a partir de una materia prima que contiene cobalto usando cristalización de cobalto. Particularmente, lo siguiente describe un proceso que implica una fase de oxidación a presión, con cristalización de Co. Las etapas de proceso principales implicadas se representan en el diagrama de flujo de bloques de la Fig. 7.

Descripción del proceso

El propósito de esta sección es describir el proceso para producir sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a partir de un concentrado de cobalto.

Lixiviación oxidativa a presión

Un concentrado de sulfuro de cobalto con una composición aproximada (en peso) de cobalto-2,5%, hierro-28%, arsénico-30%, magnesio-1,8%, cobre-0,6% y azufre-18% y una tasa de alimentación de masa de aproximadamente 9,5 t/h se reempastó y se bombeó al circuito de oxidación a presión como suspensión. En la unidad de autoclave, se usaron vapor a alta presión para el precalentamiento y oxígeno para oxidar el concentrado de sulfuro de cobalto para dar sulfato de cobalto a una temperatura de 200°C. La mayoría del hierro se oxidó a férrico y precipitó. La suspensión se enfrió de manera ultrarrápida hasta condiciones atmosféricas a las que el vapor ultrarrápido se envió a recuperación de calor y un lavador químico de Venturi. La suspensión enfriada se bombeó continuando a la precipitación de hierro 1.

Precipitación de hierro 1

En esta fase, el ácido en exceso en la descarga de lixiviado a presión se alimentó a un tren de reactores, en el que se usó hidróxido de cobalto producido aguas abajo como agente neutralizante para conseguir un pH objetivo de 2,5. La suspensión resultante se espesó, y la corriente de fondo se filtró y el residuo separado se eliminó del proceso. La corriente superior del espesador y el filtrado se combinaron y se alimentaron a la cementación de cobre.

Cementación de cobre

El lixiviado avanzó a la cementación de Cu, en la que se añadió polvo de hierro para cementar el cobre. Se dosificó ácido sulfúrico para controlar el pH a aproximadamente 3. El polvo de hierro reaccionó con sulfato de cobre en la disolución para formar sulfato de hierro (II) y hacer precipitar el cobre. La suspensión se filtró entonces para eliminar el cemento de cobre, al tiempo que el filtrado avanzaba a la precipitación de hierro 2.

Precipitación de hierro 2

En esta fase, el filtrado del proceso de cementación de cobre se alimentó a un tren de reactores, en el que se inyectó aire para oxidar el hierro y se añadió hidróxido de cobalto producido aguas abajo para facilitar la precipitación de arsénico como escorodita estable, que se eliminó mediante espesamiento y filtración. La corriente superior y el filtrado se pasaron a otro conjunto de reactores en el que se usó de nuevo hidróxido de cobalto producido aguas abajo como agente neutralizante primario, y se suplementó con hidróxido de sodio para elevar el pH hasta aproximadamente 5 (de 4,5 a 5,5). Se inyectó adicionalmente aire para garantizar que todo el hierro se oxidaba a la forma férrica. En estas condiciones, la mayoría del hierro y del aluminio precipitó del licor, al tiempo que el hidróxido de cobalto se convertía casi completamente de vuelta a sulfato de cobalto.

La suspensión resultante se alimentó a un espesador, en el que la corriente de fondo se bombeó de vuelta aguas arriba al circuito de precipitación de hierro 1.

La corriente superior del espesador se alimentó a un filtro de acabado para eliminar cualquier sólido fino residual antes de enviarse al circuito de intercambio de iones cobre (IX).

Intercambio de iones cobre

El cobre residual que quedó en la corriente superior del espesador de la precipitación de hierro 2 se alimentó a las columnas de intercambio de iones cobre que se empaquetaron con Lewatit VP OC 1026, o una resina de intercambio iónico equivalente que tenga una alta afinidad por el cobre. El cobre y otros metales de impureza traza se cargaron en la resina en estas condiciones, al tiempo que la disolución rica en cobalto se hizo pasar a través del circuito continuando al circuito de precipitación de sulfuro de cinc. Se usó una disolución de ácido sulfúrico para eluir el cobre

cargado de la resina saturada que se recirculó aguas arriba a la precipitación de hierro 1 para la recuperación de cobre.

Precipitación de sulfuro de cinc

El efluente de intercambio de iones cobre rico en cobalto se alimentó a un tren de reactores en el que se añadió hidrosulfuro de sodio (NaHS) para hacer precipitar cinc de la disolución como producto de sulfuro de cinc que se filtró, se lavó y se embolsó. El filtrado se alimentó entonces al circuito de cristalización de cobalto.

Cristalización de cobalto

La disolución rica en cobalto de la precipitación de sulfuro de cinc entró en primer lugar en un evaporador para concentrarla, entonces en un cristizador para cristalizar un producto de sulfato de cobalto hidratado en la suspensión de cristizador y separar el licor madre. La suspensión se sometió a ciclón y se centrifugó para eliminar tanto disolución restante como fuese posible, entonces la torta de producto se secó y se empaquetó para su transporte.

Las impurezas que se acumularon en la licor madre de cristalización de cobalto se controlaron por medio de una purga de proceso que se monitorizó y se purgó para garantizar que se alcanzaban los requisitos de producto de sólidos cristalizados.

Precipitación de hidróxido de cobalto

La corriente de purga del circuito de cristalización contenía sulfato de cobalto a la concentración de saturación. Este se alimentó a la etapa de precipitación de hidróxido de cobalto en la que se añadió NaOH para aumentar el pH hasta 8 y hacer precipitar el sulfato de cobalto contenido en la disolución para dar hidróxido de cobalto. También generó sulfato de sodio soluble.

El producto de torta de la unidad de filtración que consistía en principalmente hidróxido de cobalto se usó como agente neutralizante para los circuitos de precipitación de hierro aguas arriba (1 y 2) para reducir la adición de sodio al bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de cobalto.

El filtrado de hidróxido de cobalto se alimentó a una fase de eliminación de magnesio en la que se añadió hidróxido de sodio para hacer precipitar el magnesio como un hidróxido que entonces se filtró y se lavó para separarlo como residuo sólido. El filtrado se envió a la planta de recuperación de sulfato de sodio.

Ejemplo 6

En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe un estudio de casos que se completó para ilustrar las mejoras económicas del proceso tal como se describe en el presente documento en comparación con un diagrama de flujo de refinado químico de baterías típico. El estudio de casos consideró el desarrollo de una refinaria de sulfato de níquel y cobalto con una capacidad de diseño de 40.000 toneladas de níquel por año. Los costes de capitales y operativos se desarrollaron basándose en modelización de procesos y diseño de ingeniería a un nivel de clase 4 de la Association for the Advancement of Cost Engineering (AACE). La estimación de costes de capital consideró los costes de suministro e instalación de equipos, los costes disciplinarios, las carreteras y la infraestructura de soporte, los costes indirectos asociados con la construcción, los costes del propietario y la contingencia. No se consideró ningún coste asociado con la construcción de líneas ferroviarias, el almacenamiento a largo plazo de producto o el desarrollo de un puerto. Entonces se realizó un análisis financiero para evaluar el valor económico del proceso descrito en el presente documento.

Se consideraron dos variantes de una refinería química de baterías típica en el estudio de casos: Típica - Caso 1: El hidróxido de sodio se usó como agente neutralizante, produciendo sulfato de sodio como subproducto. Típica - Caso 2: Se usó amoníaco como agente neutralizante, produciendo sulfato de amonio como subproducto.

Se consideraron tres variantes del proceso descrito en el presente documento en el estudio de casos: Caso A - El proceso de base en el que se eliminó la SX de Ni, que implica particularmente una materia prima de tipo mata/MSP/MHP que contiene Ni y Co, con cristalización de Ni y SX de Co (una variante del proceso descrito en el ejemplo 3). Caso B: El mismo que el Caso A, pero con SX de Co también eliminada; que implica particularmente una materia prima de tipo mata/MSP/MHP que contiene Ni y Co, cristalización de Ni y Co, con NaOH (una variante del proceso descrito en el ejemplo 4). Caso C: El mismo que el Caso A, pero en el que se usó hidróxido de potasio como agente neutralizante y por tanto se produjo sulfato de potasio como subproducto; que implica particularmente materia prima de tipo mata/MSP/MHP que contiene Ni y Co, cristalización de Ni y cristalización de Co con KOH (una variante del proceso descrito en el ejemplo 3).

La tabla 4.0 lista las suposiciones que formaron la base del estudio de casos. Obsérvese que se asumió que el precio del sulfato de sodio era cero debido a los desafíos asociados con su venta. La tabla 5.0 resume los resultados de la comparación. Para diagramas de flujo típicos, los costes operativos eran aproximadamente un 30% menores cuando

se usó amoniaco en lugar de hidróxido de sodio basándose en suposiciones de costes de reactivos. Combinado con un ingreso adicional asumido para el sulfato de amonio, esto compensó de sobra el capital adicional requerido para almacenar amoniaco líquido *in situ* y dio como resultado uno ~300 millones adicionales de NPV y -3% de IRR.

- 5 **Tabla 4.0** - Suposiciones principales para la comparación del proceso descrito en el presente documento con un diagrama de flujo de refinado químico de baterías típico

Parámetro	Valor
Base de diseño de la refinería	
Vida útil de la refinería (años)	30
Factor de funcionamiento de la refinería (%)	91,3
Incremento de la refinería (%)	Año 1 = 50%, Año 2 = 80%, Año 3+ = 100%
Capacidad de diseño de la refinería (toneladas de Ni/año)	40.000
Material de alimentación de la refinería	Mata de níquel
Factor de pagabilidad para los metales contenidos (%)	85
Níquel de calidad (%)	42
Cobre de calidad (%)	32
Cobalto de calidad (%)	3
Contenido de PGM	Ignorado
Precios unitarios principales (USD/tonelada)	
Cátodo de cobre (Sub-LME calidad A)	6.670
Sulfato de níquel de calidad para baterías (USD por tonelada de Ni)	21.250
Sulfato de cobalto de calidad para baterías (USD por tonelada de Co)	51.000
Ácido sulfúrico (98%)	65
Hidróxido de sodio (50%)	400
Amoniaco	530
Sulfato de sodio	0
Sulfato de amonio	90
Sulfato de potasio	650
Parámetros de análisis económico	
Factor de coste del propietario	8% de los costes directos del proyecto
Contingencia sobre el corte de capital total	35%
Tasa de descuento (%)	12

Tabla 5.0 - Comparación de ingeniería y económica de procesos típicos y descritos en el presente documento.

Parámetro	Caso típico 1	Caso típico 2	Caso A	Caso B	Caso C
Coste de capital (M USD)	990	1020	775	640	775
Coste operativo (M USD/año)	134	91	67	57	85
Subproducto de sal neutra	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Producción de sal neutra (tonelada/año)	132.000	123.000	22.000	18.000	29.000
Ingreso por subproducto (M USD)	ninguno	11	ninguno	ninguno	19
Periodo de amortización simple (años)	5,2	4,2	3,0	1,7	3,0
NPV ₁₂ antes de impuestos (M USD)	250	560	840	1.010	840
IRR antes de impuestos (%)	15,5	19,2	25,5	30,8	25,5

- 10 En comparación con el Caso 2, la siguiente alternativa mejor, el proceso descrito en el presente documento (Caso A) redujo los costes de capital asociados con la refinería en 215 M USD, al tiempo que también redujo los costes operativos en 67 M USD/año. Como se mencionó anteriormente, estos ahorros estaban impulsados en gran medida por la eliminación del circuito de SX de níquel y sus costes asociados. Como tal, la amortización de la planta se redujo de 5,2 años a 3,0 años, y la tasa de rentabilidad interna antes de impuestos se mejoró en -10%.

15

Cuando se eliminó también el circuito de SX de cobalto (según el Caso B) para producir un producto de sulfato de níquel-cobalto combinado, el caso de negocio se mejoró adicionalmente, con unos 135 M USD adicionales de ahorros de coste de capital y 10 M USD/año de ahorros de coste operativo que dieron como resultado un periodo de amortización de 1,7 años y una mejora adicional en la tasa de rentabilidad interna antes de impuestos de ~5%.

Se encontró que el uso de hidróxido de potasio (Caso C), a pesar de su alto coste de reactivo, era una solución viable para evitar la producción de sulfato de sodio. Aunque no cambió sustancialmente el caso de negocio, eliminó los problemas asociados con el desechado de producto de sulfato de sodio y contribuyó a una economía circular produciendo sulfato de potasio, un fertilizante de alto valor.

La reducción en los costes de LIB acelerará la adopción de EV requeridos para limitar el cambio climático. Se encontró que el proceso descrito en el presente documento reducía los costes asociados con productos químicos para baterías de níquel y cobalto, dos factores de contribución de coste principales para LIB.

El proceso consiguió sus ahorros de coste eliminando el/los circuito(s) de SX incluidos en los diagramas de flujo químicos de baterías actuales y reemplazándolo(s) por un circuito de cristalización, simplificando de ese modo la complejidad de proceso y reduciendo el consumo de reactivos. Como beneficio adicional, se encontró que el proceso también reducía la producción del subproducto de sulfato de sodio medioambientalmente problemático en >80%. El análisis completado en el proceso descrito en el presente documento se respaldó mediante modelización de procesos integrada y trabajos de prueba a escala de laboratorio.

Ejemplo 7

En una realización del proceso descrito en el presente documento, lo siguiente describe otro proceso hidrometalúrgico para la recuperación de una disolución de sulfato de níquel y cobalto producida a partir de una materia prima que contiene níquel y cobalto usando cristalización de Ni/Co. Particularmente, lo siguiente describe un proceso que implica una fase de lixiviación de precipitado de sulfuro mixto, con cristalización de Ni/Co. Las etapas de proceso principales implicadas se representan en el diagrama de flujo de bloques de la Fig. 6.

Lixiviación oxidativa a presión

Una materia prima de precipitado de sulfuro de níquel y de cobalto (MSP) se reempastó y se alimentó a un circuito de trituración antes de bombearse a la lixiviación oxidativa a presión. El circuito consistía en un autoclave que funcionaba a alta presión y temperatura (165°C) con la adición de oxígeno de alta pureza que solubilizaba los sulfuros de níquel y cobalto, junto con algunas impurezas. El licor de descarga ácido se enfrió de manera ultrarrápida hasta condiciones atmosféricas antes de alimentar un circuito de eliminación/precipitación de hierro.

Eliminación de hierro

Circuito de precipitación de hierro

La suspensión enfriada de manera ultrarrápida del circuito de lixiviación oxidativa a presión se alimentó a un tren de reactores, en el que el hidróxido de níquel y de cobalto producidos aguas abajo se usaron como agente neutralizante primario para reaccionar con el ácido libre, hierro y sulfato de aluminio presentes. Los reactores se inyectaron con aire para garantizar que todo el hierro se oxidaba a la forma férrica. En estas condiciones, la mayoría del hierro y del aluminio se precipitaron a partir del licor, al tiempo que los hidróxidos de níquel y de cobalto se convertían casi completamente de vuelta a sulfatos de metal.

La suspensión resultante se alimentó a un espesador, en el que la suspensión de corriente de fondo se bombeó a un banco de filtros prensa en el que se separó principalmente residuo de hierro e hidróxido de aluminio y se transfirió a una etapa de proceso de nueva lixiviación. El filtrado acabado se combinó con la corriente superior del espesador y se acondicionó previamente con algo de ácido sulfúrico diluido hasta un pH objetivo de 4 antes de alimentarse al circuito de cristalización de níquel y de cobalto.

En la etapa de nueva lixiviación, la torta de residuo se mezcló con una disolución de ácido sulfúrico que baja el pH hasta aproximadamente 1,5 para disolver cualquier sólido de hidróxido de níquel y de cobalto residual presente en la torta. Dentro del mismo tren de reactores, el sistema se basificó usando hidróxido de potasio para aumentar el pH hasta aproximadamente 5,5 para facilitar la nueva precipitación de hierro y aluminio. La suspensión resultante se alimentó posteriormente a un filtro prensa en el que la torta se eliminó como residuo y el filtrado se recuperó de vuelta al proceso al circuito de precipitación de níquel y cobalto.

Circuito de cristalización de níquel y de cobalto

El propósito del circuito de cristalización de níquel y de cobalto era purificar el sulfato rico en níquel y cobalto cristalizándolos fuera de la disolución al tiempo que se dejaban atrás impurezas residuales en el licor madre.

El circuito consistía en un cristalizador evaporativo de circulación forzada (FC) en el que el vapor ultrarrápido producido se comprimió mediante un ventilador de recompresión de vapor mecánica (MVR). El vapor comprimido proporcionó el calor para impulsar la evaporación en la unidad que funcionaba a 80°C. Se inyectó agua en el evaporador para concentrar la disolución y conseguir una conversión de pase único de níquel y cobalto combinados que era al menos

La suspensión del cristalizador se descargó a una etapa de centrifugación primaria en la que se lavó la torta de producto. Una porción del centrifugado se recirculó de vuelta al cristalizador evaporativo y a la rama de elutriación para diluir la concentración de sólidos en la suspensión de descarga. El centrifugado restante se alimentó a un conjunto de cristalizadores ultrarrápidos de vacío que redujeron gradualmente la temperatura hasta 30°C. A medida que la disolución se enfrió de manera ultrarrápida, se evaporó más agua lo que facilitó la cristalización de níquel y cobalto adicionales como sulfatos hidratados al tiempo que dejaba las impurezas primarias predominantemente en el licor madre.

La suspensión resultante se alimentó a la etapa de centrifuga secundaria en la que la torta de producto se lavó antes de combinarse con los sólidos de torta de producto primaria. La torta de producto volvió a disolverse con agua desmineralizada y se bombeó a la instalación de producción de cátodo. El licor de centrifugado secundario se alimentó entonces a una etapa de filtración de acabado para eliminar cualquier partícula fina antes de alimentar un circuito de eliminación de cobre aguas abajo.

Circuito de eliminación de cobre

La purga del circuito de cristalización de níquel y cobalto se alimentó a un proceso de cementación en el que se añadieron polvo de níquel y ácido sulfúrico lo que facilitó la precipitación de metal de cobre al tiempo que volvía a solubilizarse la mayoría del polvo de níquel para dar sulfato de níquel. La mezcla resultante se alimentó a un filtro prensa en el que la torta de cobre se lavó y se descargó al almacenamiento de producto. El filtrado que contenía la disolución rica en NMC se alimentó a una etapa de filtración de acabado antes de alimentar un circuito de extracción por disolvente de cinc/impurezas.

Circuito de extracción por disolvente (SX) de cinc/impurezas

El propósito de la SX de cinc era eliminar de manera selectiva el cinc del licor de purga rico en níquel y cobalto.

El agente de extracción orgánico usado en este circuito de SX era Cyanex 272 disponible comercialmente (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfénico) diluido en un disolvente alifático de punto de inflamación alto. La disolución de filtrado acabado del circuito de eliminación de cobre se acondicionó previamente con ácido sulfúrico para reducir el pH hasta 3 antes de la extracción.

En la extracción, el cinc así como algunas impurezas residuales se extrajeron en el agente de extracción orgánico. El agente de extracción orgánico cargado se lavó químicamente entonces para eliminar principalmente cobalto que se había afiliado débilmente a los medios. El cinc se separó del compuesto orgánico con una disolución de ácido sulfúrico. Una porción de la disolución de separación rica en cinc se usó entonces para el lavado químico, dirigiéndose el balance al tratamiento orgánico para reducir los compuestos orgánicos residuales hasta menos de 1 ppmv antes de dirigirse a la precipitación de cinc/impurezas en la que se añadió hidróxido de potasio para hacer precipitar un producto intermedio de hidróxido de cinc. La corriente de refinado rico en níquel y cobalto de la extracción se alimentó también a una etapa de tratamiento orgánico antes de avanzar continuando al proceso de precipitación de níquel y cobalto.

Circuito de precipitación de níquel y cobalto

El refinado rico en níquel y cobalto de la SX de cinc/impurezas se alimentó al circuito de precipitación de níquel y cobalto en el que se añadió hidróxido de potasio para funcionar a un pH de aproximadamente 8 lo que facilitó la precipitación de níquel y cobalto como hidróxidos. El circuito consistía en un tren de reactores seguido de una unidad de filtración. El filtrado y el lavado del filtro prensa se transfirieron aguas abajo al proceso de producción de sulfato de potasio. El producto de torta lavado del filtro prensa consistía en los hidróxidos de níquel y de cobalto que se usaron como agente neutralizante para la eliminación de hierro/el circuito de precipitación aguas arriba para reducir la adición de potasio al bucle de proceso principal y mejorar la conversión de pase único en el circuito de cristalización de níquel y de cobalto.

Tal como se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen las referencias en plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Se entenderá que el término “que comprende” tal como se usa en el presente documento significa que la lista siguiente es no exhaustiva y puede incluir o no cualquier otro elemento adecuado adicional, por ejemplo, una o más características, componentes y/o ingredientes adicionales según sea apropiado.

Tal como se usa en el presente documento, “NMC” se refiere a níquel, manganeso y/o cobalto. Por ejemplo, sulfatos de NMC se refiere a sulfato de níquel, sulfato de manganeso y/o sulfato de cobalto. Tal como se usa en el presente

documento, "sulfatos de metal" se refiere a uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel, sulfato de cobalto y/o sulfato de manganeso. Además, "hidróxidos de metal" se refiere a uno cualquiera o una combinación de hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto y/o hidróxido de manganeso.

5 Tal como se usa en el presente documento, "cristalización", "cristalizar" o "cristalizado" se refiere al proceso de formar una red cristalina que se formó de manera selectiva y lenta a partir de sulfatos de metal en una PLS, dando como resultado un compuesto cristalino puro (al menos tal como se indica mediante difracción de rayos x). Por el contrario, tal como se usa en el presente documento, "precipitación" se refiere a un proceso caracterizado por la adición de un reactivo de basificación y la formación de un sólido cristalino o amorfo a partir de una disolución. Tal como se usa en el presente documento, "cocrystalizar" se refiere a cristalizar dos o más componentes (por ejemplo, sulfatos de metal, impurezas, etc.) fuera de la disolución conjuntamente (por ejemplo, al mismo tiempo). Usado en el presente documento, cuando se hace referencia a "cristalizar de manera selectiva" o "cocrystalizar de manera selectiva" sulfatos de metal, "selectiva" se refiere a cristalizar el sulfato de metal lejos de la mayoría de, si no de todas las impurezas u otros componentes; en otras palabras, "selectiva" se refiere a formar un sulfato de metal cristalizado, puro.

15 Usado en el presente documento, cuando se hace referencia a sales de metal básicas "precipitadas de manera selectiva", por ejemplo, hidróxidos de metal, "selectiva" se refiere a hacer precipitar la sal de metal básica lejos de la mayoría de, si no todas las impurezas u otros componentes; en otras palabras, "selectiva" se refiere a formar una sal de metal básica pura.

20 Usado en el presente documento, "una cantidad de ácido que debe neutralizarse aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal" se refiere a: (i) neutralizar ácido que se ha añadido al proceso aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal (por ejemplo, en una fase de lixiviación y/o una(s) fase(s) de refinado); (ii) neutralizar ácido que se genera durante una fase de refinado para eliminar una impureza y/o un componente; o (iii) una combinación de ambos. La cantidad de ácido que se ha añadido, o generado, dependerá de las condiciones de la fase de lixiviación y/o la(s) fase(s) de refinado, y podría determinarse en vista de la materia prima que se use y las impurezas y componentes conocidos de la misma, las fases de refinado que se usen para procesar la disolución de lixiviado cargada generada a partir de la fase de lixiviación, y las reacciones/procesos químicos y la estequiometría de los mismos para cada una de las fases de lixiviación y de refinado.

30 Tal como se usa en el presente documento, "agua libre" se refiere al agua que constituye la fase líquida de una disolución acuosa que no forma parte de una esfera de hidratación y/o no se ha incorporado a una estructura reticular. "Cantidad de agua libre" se refiere al volumen (por ejemplo, ml, l) de agua libre que está presente en la disolución acuosa.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para generar un sulfato de metal, comprendiendo el proceso:

- 5 cristalizar (106, 206) un sulfato de metal a partir de una disolución acuosa para formar un sulfato de metal cristalizado en un licor madre, comprendiendo el licor madre un sulfato de metal no cristalizado;

 separar (108) el sulfato de metal cristalizado del licor madre;
- 10 basificar (110, 210) una porción del licor madre para convertir el sulfato de metal no cristalizado en una sal de metal básica; y

 usar (112) la sal de metal básica aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal,
- 15 comprendiendo además aislar la sal de metal básica del licor madre.

2.- El proceso según la reivindicación 1, en el que usar la sal de metal básica aguas arriba comprende convertir la sal de metal básica de vuelta al sulfato de metal no cristalizado.

- 20 3.- El proceso según la reivindicación 2, en el que convertir la sal de metal básica de vuelta al sulfato de metal no cristalizado comprende usar la sal de metal básica como primer agente neutralizante para neutralizar el ácido aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal.

- 25 4.- El proceso según la reivindicación 3, en el que basificar la porción del licor madre para convertir el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica comprende además:

purgar el licor madre y controlar la tasa de purga para producir una cantidad de la sal de metal básica que sea al menos equivalente a una cantidad del ácido que debe neutralizarse aguas arriba de la cristalización del sulfato de metal.

- 30 5.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que basificar la porción del licor madre comprende usar un segundo agente neutralizante para convertir el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica, en el que el segundo agente neutralizante es preferiblemente hidróxido de sodio, y el hidróxido de sodio se convierte en sulfato de sodio cuando se convierte el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica.

- 35 6.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además cristalizar el sulfato de metal no cristalizado.

- 40 7.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que cristalizar el sulfato de metal comprende además purgar el licor madre y controlar la tasa de purga para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza cuando se cristaliza el sulfato de metal, en el que la impureza comprende preferiblemente litio, sodio, potasio o magnesio.

- 45 8.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que cristalizar el sulfato de metal comprende además controlar una cantidad de agua libre en el cristizador, mediante uno o más de controlar la tasa de evaporación de agua desde el cristizador y controlar la adición de agua al cristizador, para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza cuando se cristaliza el sulfato de metal, en el que la impureza comprende preferiblemente litio, sodio, potasio o magnesio.

- 50 9.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además lixiviar una materia prima y formar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal.

- 55 10.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que aislar la sal de metal básica comprende usar un circuito de precipitación de una fase o de dos fases y hacer precipitar de manera selectiva la sal de metal básica.

- 60 11.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el sulfato de metal es uno cualquiera o una combinación de sulfato de níquel, sulfato de cobalto o sulfato de manganeso, y en el que la sal de metal básica comprende un hidróxido de metal, preferiblemente uno cualquiera o una combinación de hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso.

- 65 12.- El proceso según la reivindicación 11, en el que cristalizar el sulfato de metal comprende cristalizar de manera selectiva uno cualquiera o más del sulfato de níquel, sulfato de manganeso y sulfato de cobalto a partir de la disolución acuosa.

13.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende además lixiviar (202) una materia prima para formar la disolución acuosa que comprende el sulfato de metal, en el que:

5 la materia prima comprende material derivado de baterías de iones litio recicladas o chatarra de fabricación de baterías de iones litio;

el sulfato de metal cristalizado comprende sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso;

10 la sal de metal básica comprende hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto e hidróxido de manganeso; y

cristalizar (206) el sulfato de metal comprende además purgar el licor madre y controlar la tasa de purga para inhibir de manera selectiva la cristalización de una impureza de litio cuando se cristaliza el sulfato de metal.

15 14.- El proceso según la reivindicación 13, en el que cristalizar (206) el sulfato de metal se realiza a un nivel de pH en un intervalo de <0 - 5, preferiblemente el intervalo de 1,5-2,5.

15.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 13-14, en el que basificar (210) la porción del licor madre comprende añadir una base que comprende un hidróxido de un metal alcalino o metal alcalinotérreo.

20 16.- El proceso según la reivindicación 15, en el que añadir la base aumenta el pH hasta un nivel en un intervalo de 7,5-10.

25 17.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, en el que cristalizar (206) el sulfato de metal comprende añadir ácido sulfúrico a la disolución acuosa.

18.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 13-17, en el que cristalizar (206) el sulfato de metal comprende evaporar una cantidad de agua de la disolución acuosa que es menor que la cantidad de agua que debe evaporarse para alcanzar un punto de saturación para la impureza de litio y/o una impureza de sodio.

30 19.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 13-18, en el que basificar (210) la porción del licor madre para convertir el sulfato de metal no cristalizado en la sal de metal básica comprende además eliminar la sal de metal básica del licor madre y formar una torta de la sal de metal básica.

35 20.- El proceso según la reivindicación 19, en el que usar la sal de metal básica aguas arriba comprende usar una primera parte de la torta cuando se lixivia la materia prima, en el que la primera parte es preferiblemente el 0-40% en peso de la torta.

40 21.- El proceso según una cualquiera de la reivindicación 19 o 20, en el que usar la sal de metal básica aguas arriba comprende usar una segunda parte de la torta en una fase de refinado, en el que la segunda parte es preferiblemente el 60-100% en peso de la torta.

22.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 13-21, en el que la materia prima comprende en peso al menos el 50% de materiales de baterías de iones litio recicladas y/o chatarra de fabricación de baterías de iones litio.

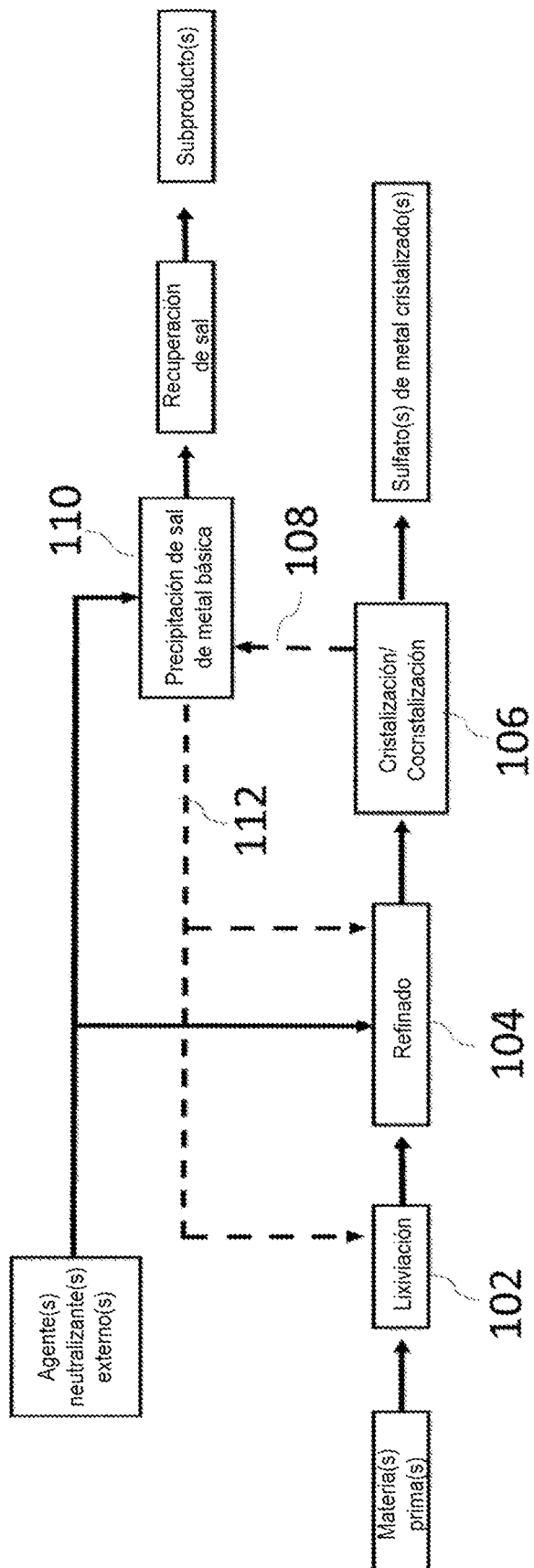


FIG. 1

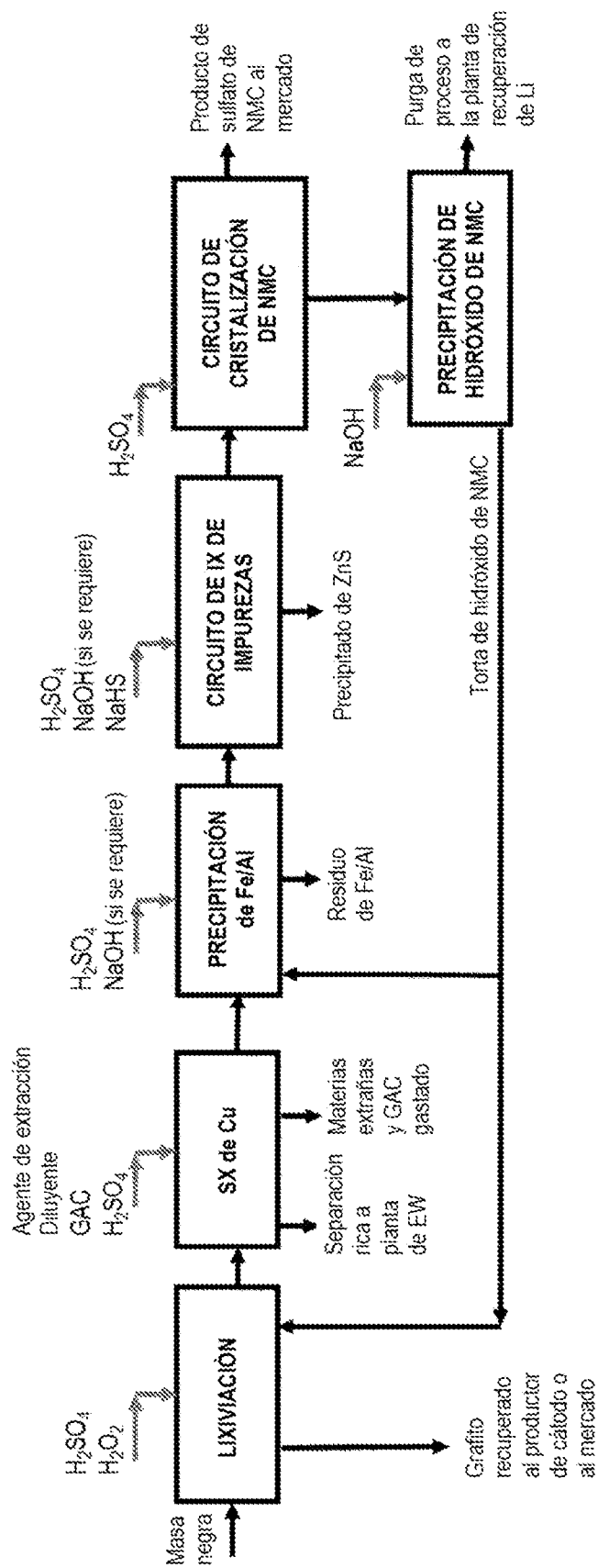


FIG. 2

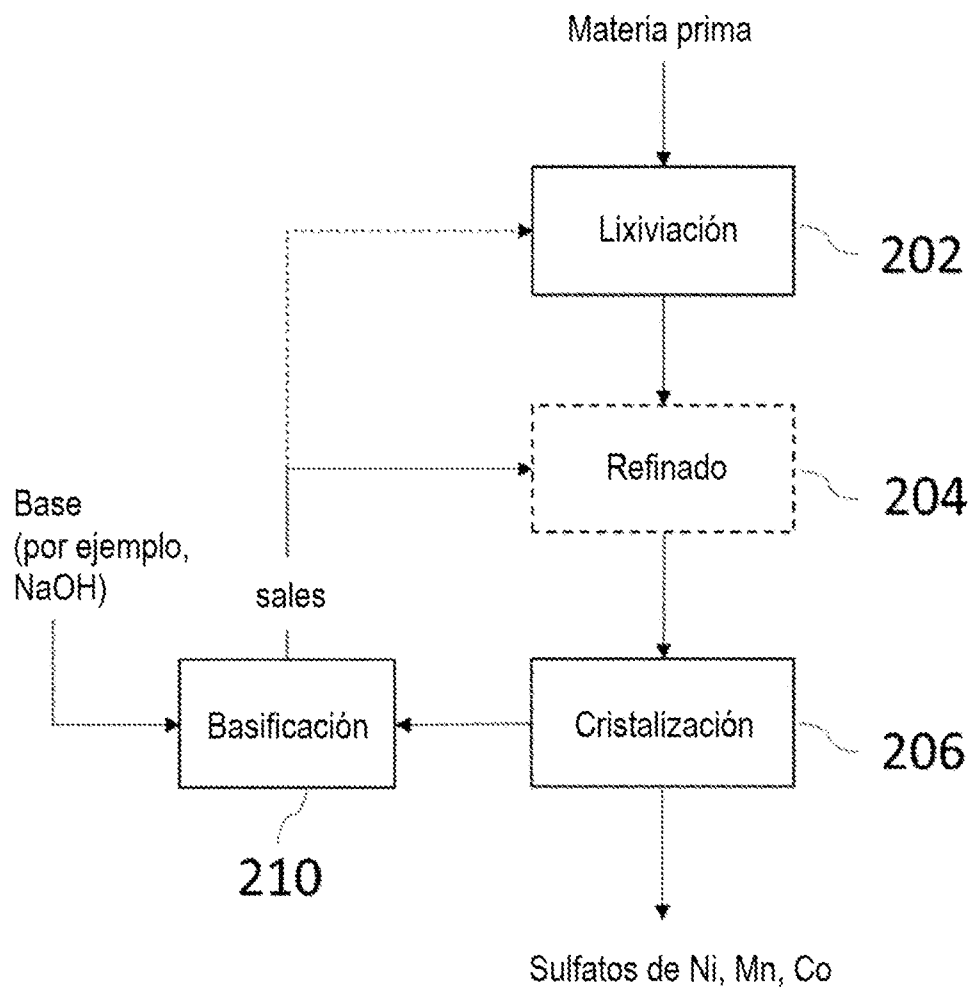


FIG. 2a

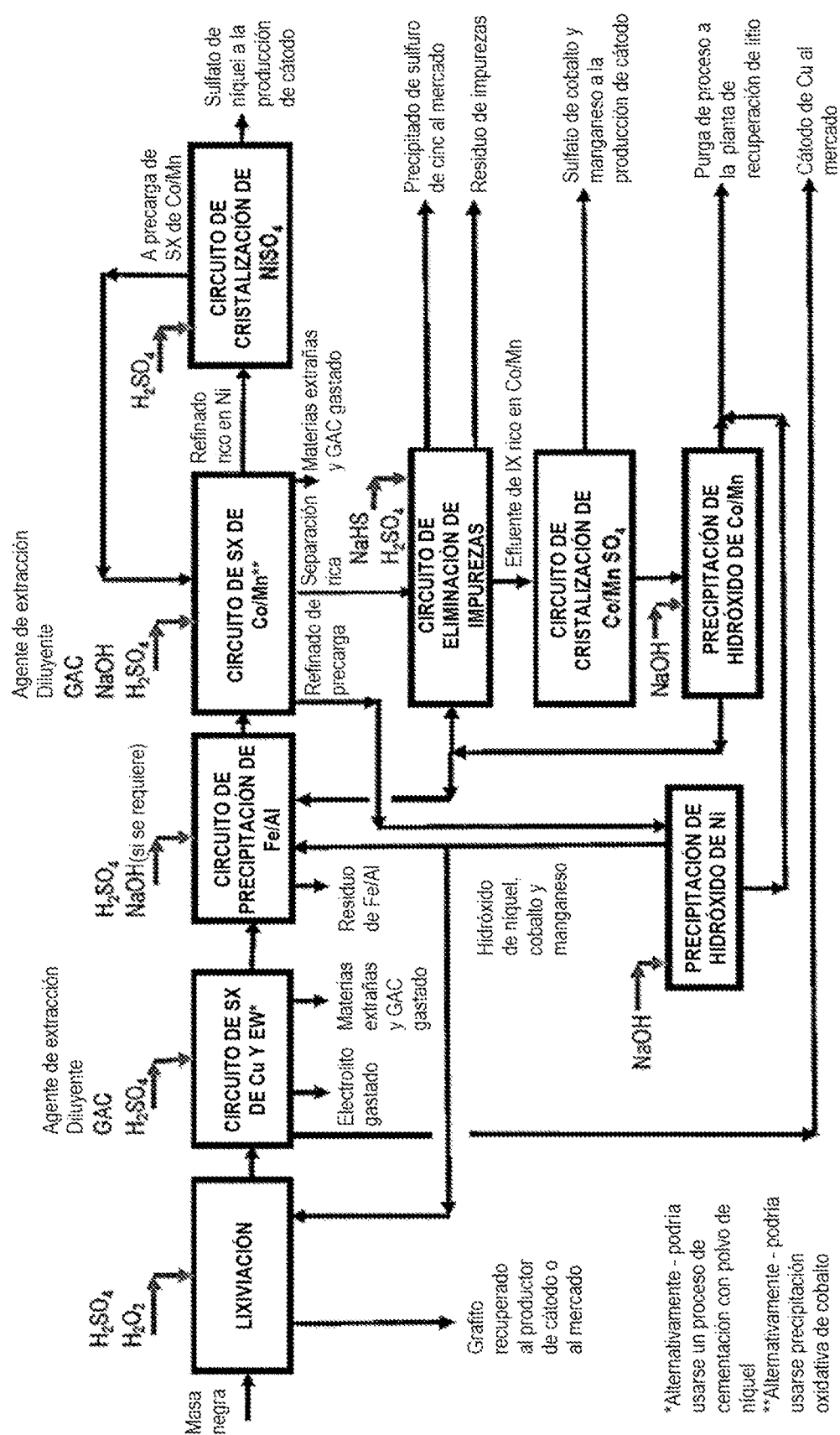


FIG. 3

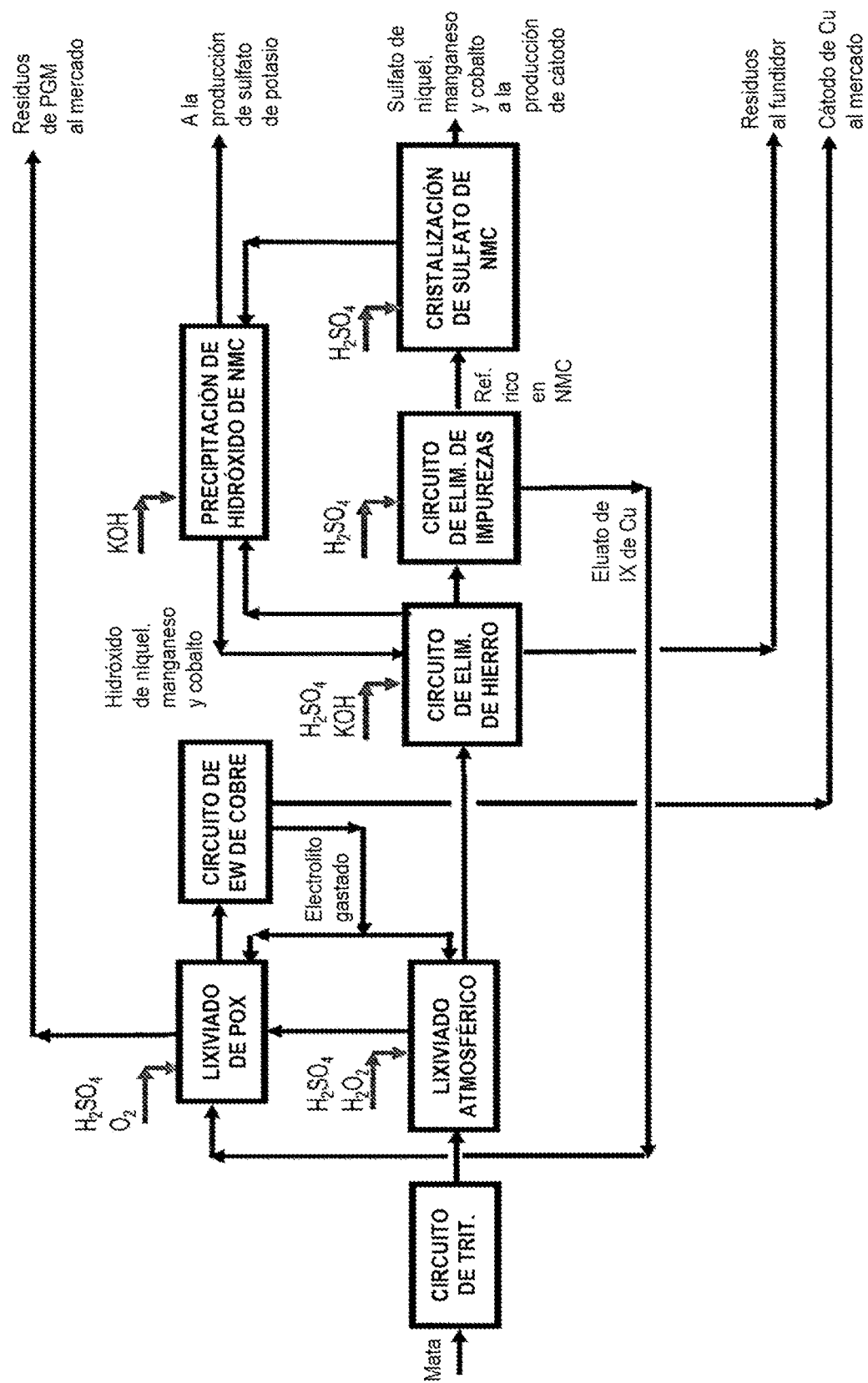


FIG. 5

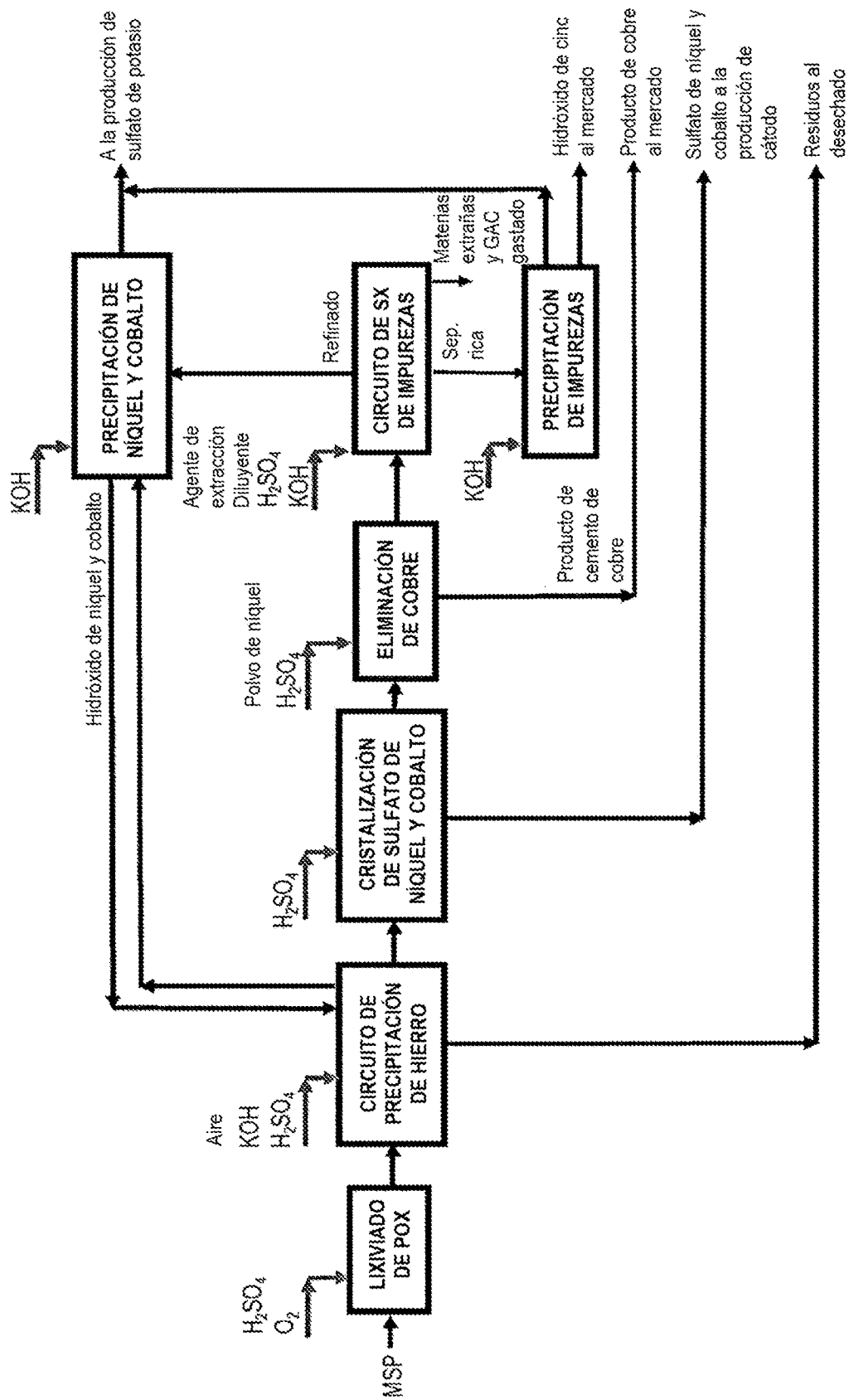


FIG. 6

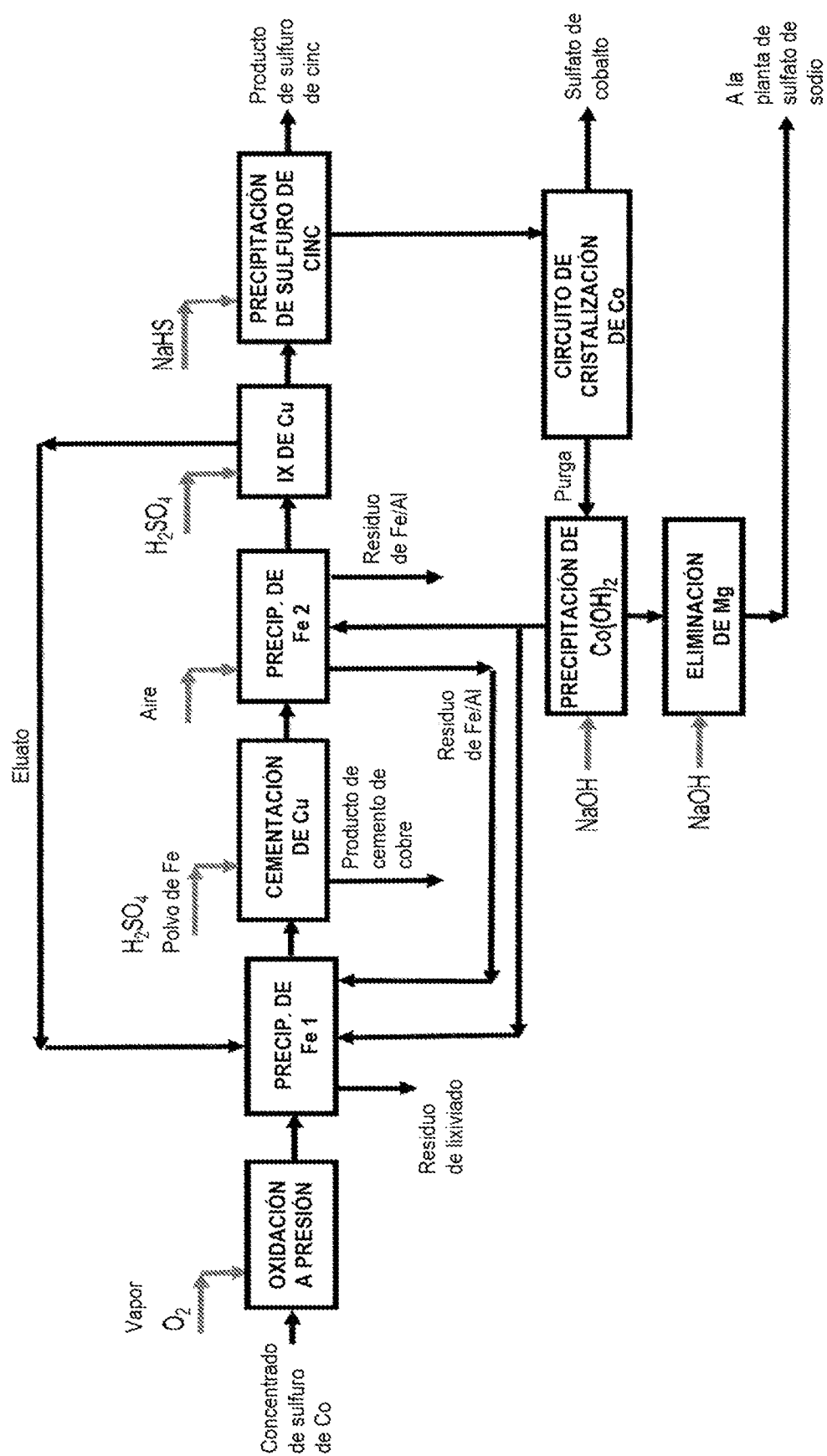


FIG. 7