



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0049529

(51)^{2020.01} C22B 3/44; B01D 11/04; C22B 23/00

(13) B

(21) 1-2021-01576

(22) 26/09/2019

(86) PCT/AU2019/051044 26/09/2019

(87) WO 2020/061639 A1 02/04/2020

(30) 2018903643 27/09/2018 AU; 2019901760 23/05/2019 AU

(45) 25/08/2025 449

(43) 26/07/2021 400A

(73) IGO LIMITED (AU)

Suite 4, Level 5, South Shore Centre, 85 South Perth Esplanade, South Perth,
Western Australia 6151, Australia

(72) OSTEN, Karel John (AU); GRASSI, Rossano Antonio (AU); GUTIERREZ
CLAUSDORFF, Arturo (AU); HARRISON, Ryan Colin (AU).

(74) Công ty TNHH Quốc tế D & N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ NIKEN SULPHAT NGÂM NƯỚC CÓ ĐỘ TINH
KHIẾT CAO

(21) 1-2021-01576

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ từ pha hữu cơ giàu niken. Phương pháp này bao gồm việc cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo niken. Sáng chế cũng đề xuất phương pháp thu hồi tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bao gồm các bước xử lý trước, bao gồm bước chưng hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) quặng tuyển niken sulfua để thu được dung dịch ngâm chiết mang (PLS).

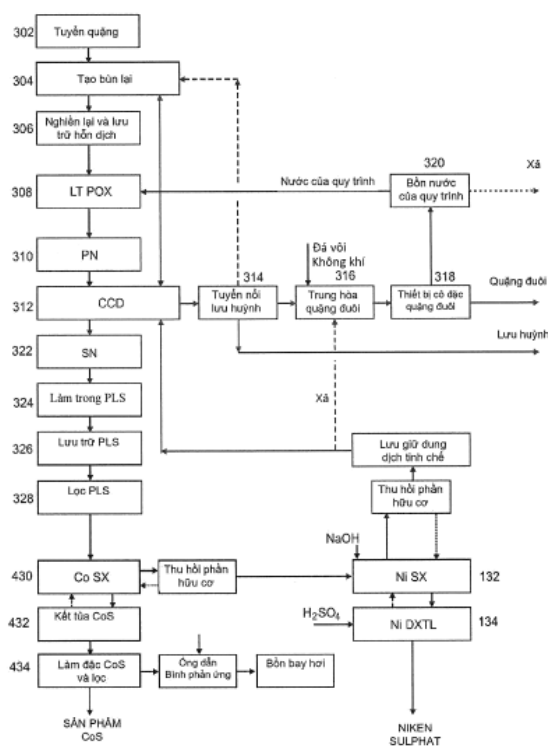


Fig.4

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế niken sulphat ngậm nước có độ tinh khiết cao, và niken sulphat ngậm nước có độ tinh khiết cao được điều chế bằng phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Muối niken có độ tinh khiết cao, như ở dạng dung dịch niken sulphat tính axit có độ tinh khiết cao và/hoặc ở dạng niken sulphat rắn hydrat hóa có độ tinh khiết cao, là nguồn quan trọng của kim loại niken là một thành phần tham gia vào việc sản xuất các sản phẩm có giá trị cao. Trong đó, niken sulphat là một mặt hàng công nghiệp quan trọng có phạm vi ứng dụng rộng rãi. Ví dụ, dung dịch axit nền nước của niken sulphat là tiền chất chính của niken kim loại được chiết tách điện phân, và hexahydrat của niken sulphat rắn là một nguồn niken quan trọng để sử dụng trong pin lithi-ion tiên tiến.

Những ứng dụng xuôi chiều này đòi hỏi muối niken có độ tinh khiết cao. Vì vậy, các muối niken cần phải có độ tinh khiết đủ để đáp ứng các thông số kỹ thuật hóa học và/hoặc vật lý yêu cầu để sử dụng trong các ứng dụng đó. Ví dụ, việc điện chiết niken kim loại từ dung dịch niken sulphat có tính axit với sự có mặt của một số tạp chất tan được khiến cho tiêu thụ năng lượng quá mức, gây biến dạng vật lý và thông số kỹ thuật hóa học không thể chấp nhận. Các tạp chất quan trọng bao gồm nhưng không giới hạn ở canxi, natri, magiê, sắt, đồng, coban, mangan và kẽm.

Các nguồn niken được chia thành hai loại chính - quặng sulfua và quặng oxy hóa (quặng laterit hoặc đá ong). Như được mô tả trong WO2007/039663, việc khai thác quặng niken sulfua thông thường về cơ bản là quy trình luyện kim cao nhiệt, trong đó quặng khai thác được nghiền mịn, và các khoáng chất niken sulfua được cô bằng cách tuyển nổi kiểu bọt để tạo ra quặng tuyển niken. Quặng tuyển này sau đó được xử lý tiếp bằng cách nấu chảy và khử để tạo ra chất trung gian, niken matte, trong đó cũng chứa đồng, coban, và sắt. Tuy nhiên, một nhược điểm của quy trình nấu chảy là tạo ra lưu huỳnh dioxit, phải được xử lý trong một nhà máy sản xuất axit để sản xuất axit sulphuric, một sản phẩm

không phải lúc nào cũng dễ loại bỏ khỏi vị trí nấu chảy. Sự hao hụt niken và coban vào trong xỉ nấu chảy là đáng kể, và có thể là các vấn đề trong việc đối phó với một số nguyên tố lượng nhỏ trong quặng tuyển, như magiê và asen.

Matte trung gian đòi hỏi phải tinh chế thêm bởi các quá trình thủy luyện kim. Nhưng các quy trình này, bao gồm ngâm chiết oxy hóa hoặc ngâm chiết áp suất, tiếp theo là loại bỏ tạp chất và khử hydro hoặc điện chiết gặp phải các vấn đề tương tự về sản phẩm phụ axit sulphuric cũng như các sản phẩm thải khác (ví dụ, amoni sulphat).

Đối với một số ứng dụng, dung dịch niken sulphat tinh khiết có thể được sử dụng trực tiếp như một dung dịch dung nạp để thu hồi sản phẩm có độ tinh khiết cao cuối cùng. Một ví dụ điển hình nhưng không hạn chế là dung dịch nạp (chất điện phân trước) cho một mạch điện chiết niken. Đối với các ứng dụng khác, muối niken rắn có độ tinh khiết cao là nguyên liệu nguồn được ưu tiên. Thu hồi các muối niken rắn có độ tinh khiết cao như vậy thường là năng lượng chuyên sâu và có thể liên quan đến, ví dụ, kết tinh nhiệt độ cao. Ngoài ra, việc thu hồi các muối niken rắn có độ tinh khiết cao như vậy thông qua việc kết tinh bay hơi ở các điều kiện xung quanh hoặc gần điều kiện xung quanh đặc trưng là quy trình kéo dài bất lợi.

Các nguồn thương mại chính của dung dịch axit trong nước của niken sulphat do quá trình oxy hóa dưới áp suất của quặng tuyển kim loại màu (đồng/niken/coban) sulfua, có tên là quy trình POX, hoặc do sự ngâm chiết axit sulphuric nhiệt độ cao của niken laterit, có tên là quy trình HPAL. Các bước thủy luyện kim được sử dụng để tạo ra niken sulphat bao gồm nhưng không giới hạn nung/ngâm chiết, ngâm chiết khí quyển và áp suất cao, ngâm chiết đông, và công nghệ sinh thủy luyện kim. Các nguồn có thể khác của dung dịch axit trong nước của niken sulphat là ngâm chiết vi khuẩn quặng thô kim loại màu và quặng tuyển bằng cách sử dụng cả hai bồn khuấy và các cách ngâm chiết đông trong quy trình hoạt động, và như là một sản phẩm phụ của một số bước hoạt động điện chiết đồng.

Các quy trình này thường không chọn lọc trong đó sự hòa tan đồng thời của một loạt các thành phần kim loại khác của nguyên liệu nguồn, cụ thể là sắt, mangan, đồng, coban và kẽm. Nồng độ tương đối của các kim loại tạp chất so với nồng độ niken mục tiêu là kết quả trực tiếp của nguồn niken ban đầu và các phương pháp luyện kim liên quan đến việc tạo ra dung dịch ngâm chiết mang ban đầu chứa niken sulphat tan được.

Bất kể nguồn gốc của dung dịch niken sulphat axit nền nước (dung dịch ngâm chiết mang), việc loại bỏ các tạp chất hòa tan có độc có thể đạt được thông qua một loạt các bước chọn lọc và/hoặc lượng lớn bằng cách sử dụng nhưng không giới hạn ở các quy trình chiết dung môi và/hoặc trao đổi ion và/hoặc kết tủa. Một loạt các bước thanh lọc là cần thiết do không có phương pháp thương mại hoặc kỹ thuật khả thi để thu hồi một sản phẩm niken có độ tinh khiết cao từ các dung dịch axit trong nước không tinh khiết như vậy.

Đặc trưng các bước như vậy liên quan đến việc áp dụng một hoặc nhiều phương pháp như chiết dung môi và/hoặc trao đổi ion và/hoặc xi măng hóa và/hoặc kết tủa chọn lọc/không chọn lọc. Tất cả các bước cô/lọc này có xu hướng tốn năng lượng và thường liên quan đến việc sử dụng một hoặc nhiều thuốc thử hóa học (tiêu hao năng lượng).

Việc lựa chọn và trình tự các bước loại bỏ tạp chất thực thể phụ thuộc vào nhiều yếu tố, nhưng đặc biệt là về nồng độ tương đối của niken và các thành phần tạp chất. Các bước cần được độc lập với nhau và giải quyết được các cân nhắc về sự cân bằng nước quy trình trong khi vẫn giảm thiểu các loại và sự tiêu tốn thuốc thử. Cụ thể, nên tránh sử dụng thuốc thử không thông dụng trong khi các điều kiện của phương pháp nên hạn chế được sự phân hủy thuốc thử của phương pháp.

Các phương pháp khác nhau đã được đề xuất để kết tinh và/hoặc kết tủa niken sulphat hexahydrat từ dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit đã tinh chế. Phổ biến nhất là thông qua các kỹ thuật nhiệt và chân không thông dụng. Tuy nhiên, các phương pháp như vậy là các quá trình tốn nhiều năng lượng và gặp một số vấn đề về vận hành và bảo trì như sự phân bố cỡ hạt, hình thành quy mô, ăn mòn quá mức, v.v.

Một phương pháp khác, mà theo hiểu biết của các tác giả sáng chế là chưa được áp dụng thương mại, đòi hỏi quy trình dịch chuyển dung môi, trong đó, ví dụ isopropanol được thêm vào để giảm giới hạn độ hòa tan của niken sulphat và tăng cường độ kết tinh niken sulphat hexahydrat. Một vấn đề của phương pháp này là, ngoài sự cần thiết phải sử dụng một thuốc thử bên ngoài hệ thống tổng thể, cần thiết phải thu hồi và tái chế càng nhiều isopropanol càng tốt. Điều này đòi hỏi bước chưng cất tốn năng lượng.

Một mục đích của sáng chế là giải quyết một hoặc nhiều thiếu sót của các phương pháp trước đó để thu hồi niken sulphat như niken sulphat hexahydrat.

Đề cập đến lĩnh vực kỹ thuật bất kỳ trong bản mô tả không phải là sự thừa nhận hoặc gợi ý rằng lĩnh vực kỹ thuật này là một phần của kiến thức chung phổ biến trong phần

pháp lý bất kỳ hoặc là lĩnh vực kỹ thuật này có thể được dự tính để hiểu, coi là có liên quan và/hoặc kết hợp với một phần khác của lĩnh vực kỹ thuật bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi niken sulphat hexahydrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Niken sulphat hexahydrat nên có độ tinh khiết cao. 'Độ tinh khiết cao' nó có nghĩa là hàm lượng niken ít nhất là 21%, và tốt hơn là từ 21 đến 24% và tốt nhất là khoảng 22-23%, trong niken sulphat hexahydrat. Như được hiểu bởi người có trình độ hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, thuật ngữ này bao gồm hàm lượng niken là 22,0%, 22,1%, 22,2%, 22,3%, 22,4%, 22,5%, 22,6%, 22,7%, 22,8%, 22,9% và 23%, trong niken sulphat hexahydrat. Nó cũng có nghĩa là niken sulphat hexahydrat độ tinh khiết cao/tiêu chuẩn pin cũng có mức vết nguyên tố kim loại rất thấp, bao gồm Co với lượng không quá 350 ppm, Cu với lượng không quá 10 ppm, Ca với lượng không quá 25 ppm, Cr với lượng không quá 15 ppm, Fe với lượng không quá 15 ppm, Mg với lượng không quá 35 ppm, Mn với lượng không quá 15 ppm, Pb với lượng không quá 15 ppm và Zn với lượng không quá 15 ppm. Tốt hơn là, niken sulphat hexahydrat độ tinh khiết cao/tiêu chuẩn pin bao gồm Co với lượng không quá 250 ppm, Cu với lượng không quá 5 ppm, Ca với lượng không quá 15 ppm, Cr với lượng không quá 10 ppm, Fe với lượng không quá 10 ppm, Mg với lượng không quá 25 ppm, Mn với lượng không quá 10 ppm, Pb với lượng không quá 10 ppm và Zn với lượng không quá 10 ppm.

Niken sulphat hexahydrat có độ tinh khiết cao là một nguồn niken quan trọng để sử dụng trong pin lithi-ion tiên tiến. Do đó, nó cũng được gọi ở đây là niken sulphat 'tiêu chuẩn pin', trong đó niken sulphat tiêu chuẩn pin có cùng hàm lượng niken sulphat hexahydrat như nêu chi tiết ở trên về niken sulphat hexahydrat có độ tinh khiết cao, và được sử dụng thay thế cho nhau.

Theo khía cạnh đầu tiên của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ từ pha hữu cơ giàu niken, phương pháp này bao gồm bước:

cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ này và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo niken.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rõ rằng nồng độ H_2SO_4 và Ni^{2+} trong dung dịch tách sẽ khác nhau phụ thuộc vào các điều kiện cụ thể mà phương pháp này được thực hiện (ví dụ, nhiệt độ, áp suất, sự có mặt của các ion khác).

Theo một phương án, dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} là 60 g/L hoặc cao hơn. Tốt hơn, dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} là 70 g/L hoặc cao hơn. Tốt nhất, dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} là 80 g/L hoặc cao hơn. Ngoài ra, hoặc theo cách khác, dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} lên đến 100 g/L.

Theo một phương án, dung dịch tách có nồng độ H_2SO_4 từ 300 g/L hoặc cao hơn, hoặc 350 g/L hoặc cao hơn, hoặc dung dịch tách có nồng độ H_2SO_4 từ khoảng 350 đến khoảng 450 g/L.

Theo một phương án khác, dung dịch tách có nồng độ H_2SO_4 là 300 g/L hoặc thấp hơn. Tốt nhất, dung dịch tách có nồng độ H_2SO_4 là 10-300 g/L.

Theo một phương án, dung dịch tách có nồng độ SO_4^{2-} và Ni^{2+} cùng nhau ở hoặc gần giới hạn hòa tan của $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ở gần giới hạn độ hòa tan có nghĩa là nồng độ sao cho ít nhất 90% trọng lượng của niken chiết được từ pha hữu cơ được kết tủa là $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tốt hơn là, 95% trọng lượng của niken chiết từ pha hữu cơ được kết tủa là $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tốt hơn nữa là, 98% trọng lượng niken chiết từ pha hữu cơ được kết tủa là $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tốt nhất là, 99% khối niken chiết từ pha hữu cơ được kết tủa là $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Theo một phương án, pha hữu cơ giàu niken là không thể trộn lẫn với nước.

Theo một phương án, phương pháp này còn bao gồm bước tách tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ từ pha hữu cơ nghèo niken.

Theo một phương án, pha hữu cơ giàu niken bao gồm ít nhất: niken (như ở dạng Ni^{2+}), chất chiết xuất hữu cơ và chất pha loãng hữu cơ. Tốt nhất, pha hữu cơ giàu niken bao gồm phức phối trí của niken và chất chiết xuất hữu cơ, trong đó chất chiết xuất hữu cơ phân ly từ niken với sự có mặt của nồng độ ion H^+ đủ (như các ion có nguồn gốc từ sự phân ly của H_2SO_4). Tốt hơn là, các ion H^+ được cung cấp trong quy trình trao đổi ion với NiSO_4 .

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất chiết xuất hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm: axit phosphor hữu cơ, oxim chelat hóa hoặc hydroxyoxim, axit carboxylic, và

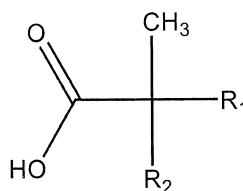
amin trọng lượng phân tử cao (như n-octylanilin, tri-octyl/dexyl amin, tri-octylamin, tri-iso-octylamin, N-n-octylanilin, và 2-ethylhexyl amin metyl pyridin).

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất chiết xuất hữu cơ là từ khoảng 10% trọng lượng lên đến khoảng 25% trọng lượng của pha hữu cơ. Tốt hơn là, chất chiết xuất hữu cơ là từ khoảng 12% trọng lượng của pha hữu cơ. Tốt hơn là, chất chiết xuất hữu cơ là khoảng 14% trọng lượng của pha hữu cơ. Cách khác, hoặc ngoài ra, chất chiết xuất hữu cơ lên đến khoảng 22% trọng lượng của pha hữu cơ. Tốt hơn là, chất chiết xuất hữu cơ lên đến khoảng 20% trọng lượng của pha hữu cơ. Trong một ví dụ, chất chiết xuất hữu cơ là khoảng 18% trọng lượng của pha hữu cơ.

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh, như axit carboxylic phân nhánh có từ 7 nguyên tử carbon đến 15 nguyên tử carbon. Tốt hơn là, axit carboxylic phân nhánh có từ 8 nguyên tử carbon. Tốt nhất, axit carboxylic phân nhánh có từ 9 nguyên tử carbon. Cách khác hoặc ngoài ra, axit carboxylic phân nhánh có tới 14 nguyên tử carbon. Tốt hơn là, axit carboxylic phân nhánh có tới 13 nguyên tử carbon. Tốt hơn là, axit carboxylic phân nhánh có tới 12 nguyên tử carbon. Tốt nhất là, axit carboxylic phân nhánh có tới 11 nguyên tử carbon. Ở một dạng, axit carboxylic phân nhánh có 10 nguyên tử carbon.

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất chiết xuất hữu cơ là axit monocarboxylic phân nhánh.

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất chiết xuất hữu cơ là axit carboxylic phân nhánh có cấu trúc:



trong đó R_1 và R_2 là nhóm alkyl không được thể phân nhánh hoặc mạch thẳng, và R_1 và R_2 cùng nhau bao gồm từ 5 đến 13 nguyên tử carbon.

Tốt hơn là, axit carboxylic phân nhánh là axit neodecanoic. Axit neodecanoic là hỗn hợp của axit carboxylic có công thức cấu trúc chung $C_{10}H_{20}O_2$. Thuật ngữ axit neodecanoic do đó bao gồm các hợp chất như: axit 2,2,3,5-tetramethylhexanoic, axit 2,4-dimethyl-2-isopropylpentanoic, axit 2,5-dimethyl-2-ethylhexanoic, axit 2,2-dimetyloctanoic, và/hoặc

axit 2,2-diethylhexanoic. Trong các dạng được ưu tiên của sáng chế, axit neodecanoic bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm những hợp chất được liệt kê ở trên.

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất pha loãng hữu cơ là không thể trộn lẫn với nước.

Trong các dạng của phương án nêu trên, chất pha loãng hữu cơ là một hoặc nhiều alkan C_{10+} . Tốt hơn là, chất pha loãng hữu cơ là một hoặc nhiều alkan C_{11+} . Tốt nhất là, chất pha loãng hữu cơ là một hoặc nhiều alkan C_{12+} .

Trong các dạng của phương án nêu trên, các chất pha loãng hữu cơ bao gồm một hoặc nhiều isoalkan, một hoặc nhiều xycloalkan, và hỗn hợp của nó.

Theo một phương án, chất pha loãng hữu cơ bao gồm, gồm có, hoặc về cơ bản gồm có một hoặc nhiều isoalkan, một hoặc nhiều xycloalkan, và hỗn hợp của chúng. Trong một ví dụ, chất pha loãng hữu cơ bao gồm, gồm có, hoặc về cơ bản gồm có một hoặc nhiều isoalkan C_{10+} và/hoặc một hoặc nhiều xycloalkan C_{10+} . Trong các dạng ưa thích, chất pha loãng hữu cơ bao gồm, gồm có hoặc về cơ bản gồm có một hoặc nhiều isoalkan C_{11+} và/hoặc một hoặc nhiều xycloalkan C_{11+} . Tốt hơn là, chất pha loãng hữu cơ bao gồm, gồm có hoặc về cơ bản gồm có một hoặc nhiều isoalkan C_{12+} và/hoặc một hoặc nhiều xycloalkan C_{12+} .

Theo một phương án, phương pháp này bao gồm bước chiết dung môi niken, trong đó bước chiết dung môi niken bao gồm:

cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo thành dung dịch tinh chế nền nước nghèo niken sulphat và pha hữu cơ giàu niken; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu niken;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

Theo một phương án thay thế, phương pháp này bao gồm bước chiết dung môi niken, trong đó bước chiết dung môi niken bao gồm:

bước chiết dung môi bao gồm bước cho dung dịch nền nước bao gồm niken sulphat và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ bao gồm một

hoặc nhiều chất chiết axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu niken.

Theo một phương án thay thế, phương pháp này bao gồm bước chiết dung môi niken, trong đó bước chiết dung môi niken bao gồm;

cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu niken, trong đó dung dịch nền nước chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang (PLS). Phương án này của sáng chế được mô tả trong trường hợp PLS là dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban.

Trong các dạng của phương án được đề cập trên, dung dịch chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quy trình oxy hóa áp suất nhiệt độ cao (HTPOX-high temperature pressure oxidation) đối với quặng tuyển niken sulfua. Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, 'nhiệt độ cao' trong trường hợp này thông thường là quanh và trên 200°C.

Trong các dạng thay thế của các phương án được đề cập ở trên được chi tiết dưới đây, dung dịch chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX-low temperature pressure oxidation) đối với quặng tuyển niken sulfua. Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, 'nhiệt độ thấp' trong trường hợp này thông thường là quanh và dưới 100-120°C.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, dung dịch chứa niken sulphat được đưa vào chiết coban trước khi chiết dung môi niken, trong đó bước chiết coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc coban hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo ra dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban. Tốt hơn là, pha hữu cơ của dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban được chuyển đổi thành pha hữu cơ nghèo-coban và pha hữu cơ nghèo-coban được tái chế dưới dạng pha hữu cơ hoặc thành phần của nó.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, dung dịch chứa niken sulphat được làm trong trước khi chiết dung môi niken. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được làm trong trước khi được đưa vào bước chiết coban.

Trong các dạng của các phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa thứ cấp trước khi chiết dung môi

niken, trong đó bước trung hòa thứ cấp đã được thực hiện bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa thứ cấp trước khi đưa vào bước chiết coban. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa thứ cấp trước khi được làm trong.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước lắng gạn dòng ngược trước khi chiết dung môi niken. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước lắng gạn dòng ngược trước khi được đưa vào bước chiết coban. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước lắng gạn dòng ngược trước khi được làm trong. Thậm chí tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước lắng gạn dòng ngược trước khi được đưa vào bước trung hòa thứ cấp.

Trong các dạng của các phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa chính trước khi chiết dung môi niken, trong đó bước trung hòa chính đã được thực hiện bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa chính trước khi được đưa vào bước chiết coban. Tốt hơn là, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa chính trước khi được làm trong. Thậm chí tốt hơn nữa, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa chính trước khi được đưa vào bước trung hòa thứ cấp. Tuy nhiên, tốt hơn nữa, dung dịch chứa niken sulphat đã được đưa vào bước trung hòa chính trước khi được đưa vào bước lắng gạn dòng ngược.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, dung dịch chứa niken sulphat là một PLS được tạo ra bởi bước chung hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) trên quặng tuyển niken sulfua.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, bước chung hấp LTPOX sử dụng oxy để oxy hóa niken sulfua của quặng tuyển niken sulfua thành niken sulphat.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, quặng tuyển niken sulfua chứa nhiều hơn 10% niken.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, quặng tuyển niken sulfua đã được đưa vào bước nghiền mịn, trong đó các hạt của quặng tuyển niken sulfua được nghiền đến giá trị P_{80} là 10 micron.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, quặng tuyển niken sulfua đã được đưa vào bước nghiền thành bột nhão lại trước khi đưa vào bước chưng hấp LTPOX. Tốt hơn là, quặng tuyển niken sulfua đã được đưa vào bước nghiền thành bột nhão lại trước khi được đưa vào bước nghiền mịn.

Trong các dạng của phương án trên và phương án thay thế, pha hữu cơ giàu niken được chuyển đổi thành pha hữu cơ nghèo-niken và pha hữu cơ nghèo-niken này được quay vòng làm pha hữu cơ hoặc thành phần của chúng.

Trong các dạng của phương án ở trên và phương án thay thế, một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, magiê oxit và natri hydroxit được sử dụng trong bước chiết dung môi niken; tốt hơn là amoni hydroxit.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, pha hữu cơ nghèo niken được quay vòng làm pha hữu cơ hoặc thành phần của chúng.

Trong các dạng của phương án được đề cập ở trên và phương án thay thế, pha hữu cơ bao gồm, gồm có, hoặc về cơ bản gồm có chất pha loãng hữu cơ và chất chiết xuất hữu cơ.

Theo một phương án, pha hữu cơ giàu niken bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Theo một phương án, tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Theo một phương án, một hoặc nhiều tạp chất kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm: Fe, Mn, Cu, Co, Zn, và hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án, pha hữu cơ nghèo niken về cơ bản không chứa niken sulphat. Về cơ bản không có niken sulphat có nghĩa là ít hơn 10 ppm.

Theo một phương án, dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ cao đối với quặng tuyển niken sulfua.

Theo một phương án, dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp đối với quặng tuyển niken sulfua.

Theo một phương án, phương pháp này có thể được thực hiện trên một khoảng nhiệt độ, ví dụ nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến khoảng 50°C. Tốt hơn là, phương pháp này có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến khoảng 40°C. Tuy nhiên, một cách thuận lợi, phương pháp này có thể được thực hiện ở nhiệt độ môi trường xung quanh.

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, sáng chế đề xuất tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được tạo ra theo phương pháp của khía cạnh đầu tiên của sáng chế.

Sáng chế cũng đề xuất là phương pháp thu hồi niken sulphat từ dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit bao gồm một hoặc nhiều tạp chất, phương pháp này bao gồm các bước:

cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo ra dung dịch tinh chế nền nước nghèo niken sulphat và pha hữu cơ giàu niken sulphat; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu niken sulphat;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

Sáng chế còn đề xuất đến quy trình sản xuất niken sulphat tinh khiết, quy trình này bao gồm:

bước chiết dung môi bao gồm bước cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ này bao gồm một hoặc nhiều chất chiết xuất axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện thuận lợi cho việc chiết niken sulphat chọn lọc từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu niken sulphat.

Theo khía cạnh thứ ba của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp để thu hồi niken sulphat, phương pháp này bao gồm:

bước chưng hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) trên quặng tuyển niken sulfua, trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% là niken.

Theo một phương án của khía cạnh này của sáng chế, các hạt của quặng tuyển niken sulfua được nghiền mịn đến giá trị P_{80} là 10 micron.

Theo một phương án khác, bước chưng hấp LTPOX sử dụng oxy để oxy hóa niken sulfua của quặng tuyển niken sulfua thành niken sulphat.

Theo một phương án khác, phương pháp thu hồi niken sulphat còn bao gồm bước trung hòa chính bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit. Tốt hơn là, phương pháp này còn bao gồm bước trung hòa thứ cấp bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit.

Theo một phương án khác, phương pháp này còn bao gồm bước lắng gạn dòng ngược, và tốt hơn là bước trung hòa thứ cấp. PLS của bước trung hòa thứ hai có thể được sử dụng trong các bước chiết tiếp theo. Ví dụ, theo một phương án, sáng chế đề xuất bước chiết dung môi coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc coban hơn so với niken thành pha hữu cơ để tạo thành một dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban. Tốt hơn là, pha hữu cơ của dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban được chuyển đổi thành pha hữu cơ nghèo-coban và pha hữu cơ nghèo-coban này được tái chế dưới dạng pha hữu cơ hoặc thành phần của nó.

Theo một phương án thay thế, hoặc sản phẩm PLS của bước trung hòa thứ cấp, hoặc dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban được đưa vào bước chiết dung môi niken và các bước kết tinh trực tiếp. Phương án này của sáng chế được mô tả trong trường hợp dung dịch nạp là dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban, trong đó bước chiết dung môi niken bao gồm;

cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu-niken; và

bước kết tinh trực tiếp bao gồm;

cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo-niken.

Theo một phương án thay thế, phương pháp này còn bao gồm bước chiết dung môi niken trong đó dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban được cho tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo thành một dung dịch tinh chế nền nước nghèo-niken sulphat và pha hữu cơ giàu-niken; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu-niken;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

Theo một phương án thay thế, phương pháp này còn bao gồm bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ này bao gồm một hoặc nhiều chất chiết xuất axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện thuận lợi cho việc chiết niken sulphat chọn lọc từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu-niken.

Trong các khía cạnh trên và phương án của sáng chế, một hoặc nhiều bazơ được lựa chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, magiê oxit và natri hydroxit được sử dụng trong bước chiết dung môi niken; tốt nhất là amoni hydroxit.

Trong các dạng của phương án trên và các phương án thay thế, pha hữu cơ giàu niken được chuyển đổi thành pha hữu cơ nghèo-niken và pha hữu cơ nghèo-niken này được quay vòng làm pha hữu cơ hoặc thành phần của nó.

Theo một khía cạnh thứ tư của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất niken sulphat, phương pháp này bao gồm các bước:

- a) cung cấp nguồn quặng tuyển niken sulfua;
- b) nghiền thành bột nhão lại quặng tuyển niken sulfua;
- c) nghiền mịn quặng tuyển niken sulfua ở bước (b) đến giá trị P_{80} là 10 micron;

d) chung hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) quặng tuyển niken sulfua ở bước (c) để thu được dung dịch ngâm chiết mang (PLS), trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% niken;

e) trung hòa PLS bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit;

f) lắng gạn dòng ngược PLS ở bước (e) để tách chất rắn từ huyền phù đặc PLS;

g) trung hòa PLS ở bước (f) bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit;

h) tùy chọn làm trong PLS ở bước (g);

i) chiết coban từ PLS, trong đó bước chiết coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ chiết chọn lọc coban hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo thành dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban;

j) chiết niken từ dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban; trong đó bước chiết niken bao gồm bước cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu-niken; và

k) kết tinh trực tiếp pha hữu cơ giàu niken, trong đó bước kết tinh trực tiếp bao gồm bước cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo-niken;

trong đó niken sulphat là nằm trong khoảng từ 21 đến 24% niken và ở dạng niken sulphat hexahydrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Như được nêu chi tiết trong phần mô tả sau đây và trong Ví dụ 4, nồng độ của H_2SO_4 'đủ' để chiết niken là cân đối với nồng độ niken. Đặc trưng, dung dịch tách H_2SO_4 sẽ chứa 10-450g/L là H_2SO_4 , tốt hơn là 10-300g/L và tốt nhất là 10-20g/L; và 80-100g/L là Ni^{2+} .

Theo phương án của khía cạnh thứ ba hoặc thứ tư của sáng chế, pha hữu cơ giàu niken bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Theo khía cạnh thứ năm của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất dung dịch chứa niken sulphat, phương pháp này bao gồm:

cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ nghèo-niken.

Trong các dạng của bất kỳ trong số trong các khía cạnh thứ nhất, thứ ba, thứ tư hoặc thứ năm của sáng chế, sản phẩm phụ amoni sulphat được thu hồi.

Theo khía cạnh thứ sáu của sáng chế, sáng chế đề xuất niken sulphat được sản xuất theo phương pháp của bất kỳ một trong các khía cạnh thứ ba, thứ tư hoặc thứ năm của sáng chế.

Các khía cạnh khác của sáng chế và phương án khác nữa của các khía cạnh được mô tả trong các đoạn trước đó sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả sau đây, được đưa ra bằng cách ví dụ và tham chiếu đến các hình vẽ đi kèm.

Định nghĩa và ý nghĩa của thuật ngữ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Như được sử dụng ở đây, trừ trường hợp yêu cầu khác, thuật ngữ 'phương pháp' và 'quy trình' và các biến thể của các thuật ngữ này, được sử dụng trong bản mô tả này thay thế cho nhau và không được sử dụng trong bất kỳ trường hợp nào để biểu thị sự khác biệt giữa các thuật ngữ này.

Giá trị P_{80} là kích thước sản phẩm của huyền phù đặc theo cỡ hạt mà tại đó 80% các hạt theo khối lượng nhỏ hơn cỡ hạt đó. Tương tự, giá trị P_x là kích thước sản phẩm của huyền phù đặc theo cỡ hạt mà tại đó x% các hạt theo khối lượng nhỏ hơn cỡ hạt đó.

PLS để chỉ dung dịch ngâm chiết mang. PLS được làm trong để chỉ dung dịch ngâm chiết mang trong đó phần rắn của huyền phù đặc đã được loại bỏ, ví dụ, bằng bước lắng gạn dòng ngược. Trong bản mô tả này, khi đề cập đến PLS nằm sau bước loại bỏ các chất rắn lơ lửng trong phương pháp theo sáng chế, ngoại trừ trường hợp yêu cầu khác, để chỉ PLS là tương đương với PLS được làm trong.

Trong bản mô tả này, các dòng và pha khác nhau của sáng chế được gọi là giàu hoặc nghèo niken và coban. Khi đề cập đến các dòng và pha hình thành hoặc ở sau bước chiết dung môi coban và các bước chiết dung môi niken theo sáng chế, việc nói một dòng hoặc pha giàu niken hoặc coban có thể được hiểu là dòng hoặc pha là nghèo các yếu tố khác, trừ trường hợp yêu cầu khác. Tương tự, khi đề cập đến dòng và pha hình thành hoặc

ở sau bước chiết dung môi coban và các bước chiết dung môi niken của sáng chế, việc nói đến một dòng hoặc pha ít niken hoặc coban có thể được hiểu là dòng hoặc pha rất giàu yếu tố khác, trừ trường hợp yêu cầu khác.

Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, làm giàu và 'giàu' trong bối cảnh sáng chế này có nghĩa là nồng độ tương đối của niken hoặc coban cao hơn so với trước khi được đưa vào một bước trước đó. Ví dụ, nguyên liệu PLS bao gồm cả coban và niken. Việc áp dụng quy trình chiết coban cho nguyên liệu PLS tạo ra dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban, và chất chiết nghèo-niken giàu-coban. Nồng độ tương đối của niken và coban lần lượt trong dung dịch tinh chế và chất chiết xuất tăng ít nhất 30%, ít nhất 40%, ít nhất 50%, ít nhất 60%, ít nhất 70%, ít nhất 80% và ít nhất 90% so với nguyên liệu PLS. Tương tự, pha hữu cơ giàu niken có lượng niken tương đối cao hơn so với nguyên liệu/vật liệu bắt đầu mà nó có nguồn gốc từ đó, tăng ít nhất 30%, ít nhất 40%, ít nhất 50%, ít nhất 60%, ít nhất 70%, ít nhất 80% hoặc ít nhất 90% tương đối.

Ngược với nó là 'nghèo' được hiểu là niken hoặc coban đã được làm giảm. Tốt nhất là ít nhất 90%, ít nhất 91%, ít nhất 92%, ít nhất 93%, ít nhất 94%, ít nhất 95%, ít nhất 96%, ít nhất 97%, ít nhất 98% và ít nhất 99% niken hoặc coban được loại bỏ để tạo ra pha nghèo. Một pha nghèo tốt hơn là chứa ít hơn 20ppm và tốt hơn là ít hơn 10ppm là niken hoặc coban.

Các thuật ngữ quặng tuyển niken sulfua và quặng tuyển niken/coban sulfua được sử dụng thay thế cho nhau ở đây, trừ trường hợp yêu cầu khác.

Như nêu chi tiết trong phần mô tả sau đây và trong Ví dụ 4, nồng độ của H_2SO_4 'đủ' để chiết niken là cân đối với chính nồng độ niken. Thông thường, dung dịch tách H_2SO_4 sẽ chứa 10-450g/L H_2SO_4 ; tốt nhất là 10-300g/L. Và nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa là 80-100g/L.

Như được sử dụng ở đây, trừ khi ngữ cảnh yêu cầu khác, thuật ngữ "bao gồm" và các biến thể của thuật ngữ, như "bao gồm", "gồm" và "gồm có", không nhằm loại trừ các chất phụ gia, thành phần, số nguyên hoặc các bước khác. Bao gồm, trừ khi ngữ cảnh yêu cầu khác, được sử dụng thay thế cho nhau với gồm.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1: Sơ đồ dòng của quy trình minh họa phương án quy trình oxy hóa áp suất nhiệt độ cao (HTPOX) của sáng chế với phương pháp thu hồi niken theo một phương án của sáng chế.

Fig.2: Ảnh thể hiện một phần của 1,7 kg mẫu $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thu hồi được từ khoảng 40L chất chiết xuất axit Versatic 10 được nạp theo một phương án của sáng chế.

Fig.3: Sơ đồ dòng của quy trình minh họa phương án quy trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) của sáng chế để sản xuất dung dịch chứa niken sulphat.

Fig.4: Sơ đồ dòng của quy trình minh họa quy trình oxy hóa áp suất thấp của Fig.3 và trong đó phương pháp thu hồi niken theo một phương án của sáng chế được đưa vào.

Fig.5: Công nghệ chung hấp có nhiệt độ và áp suất thấp hơn nhiều để ngâm chiết kim loại vào dung dịch so với các phương pháp khác trong ngành công nghiệp niken.

Fig.6: Đồ thị phần trăm cân bằng chiết xuất niken và các kim loại cùng chiết xuất được chọn: Co, Ca, Mg và Cu so với thử nghiệm chặt chẽ độ pH trong profin chiết xuất niken theo độ pH trên dung dịch tinh chế coban thể tích lớn để xác định độ pH chiết tối ưu. Thử nghiệm này được tiến hành ở nhiệt độ (50°C) tại tỷ lệ tiếp xúc cố định nước:hữu cơ (A:O) là 1:1 trên một khoảng độ pH (5,0, 5,5, 6,0, 6,5, và 7,0).

Fig7: so sánh chất lượng quặng tuyển niken trên các mẫu nghiền và không nghiền sử dụng 175 g/t TETA (trietylentetramin) và 175 g/t SS (natri sulphit). Sự giải phóng pyrrhotit từ pentlandit cải thiện sự từ chối pyrrhotit. **Fig.7a** so sánh tỷ lệ S: Ni của các mẫu nghiền và không nghiền. **Fig.7b** so sánh Eh (khả năng oxy hóa/khử) của các mẫu nghiền và không nghiền. Việc hoạt hóa bề mặt pyrrhotit bởi TETA và SS được hỗ trợ bởi sự thay đổi Eh.

Fig.8a: so sánh động học của quá trình oxy hóa sulfua trong bước LTPOX của các mẫu có giá trị P_{80} khác nhau. Thử nghiệm được tiến hành ở 105°C và 1.000 kPa O_2 OP với 1g/L Cl hoặc 5g/L Cl. Các mẫu có giá trị P_{80} nhỏ hơn 10 micron bị oxy hóa nhanh hơn đáng kể so với mẫu có giá trị P_{80} là 18 micron.

Fig.8b: so sánh tốc độ chiết niken trong bước LTPOX của các mẫu có giá trị P_{80} khác nhau. Thử nghiệm được tiến hành ở 105°C và 1.000 kPa O_2 OP với 1g/L Cl hoặc

5g/L Cl. Niken từ các mẫu có giá trị P_{80} nhỏ hơn 10 micron được chiết nhanh hơn đáng kể so với niken từ mẫu có giá trị P_{80} là 18 micron.

Fig.9: thể hiện mối quan hệ giữa lưu huỳnh nguyên tố tích lũy (% thu hồi S_0 tích lũy (%)) và thời gian nổi (thời gian tuyển nổi tích lũy (phút)) của các huyền phù đặc khác nhau của phương pháp. Các huyền phù đặc khác nhau đã được điều chế bằng cách sử dụng thuốc thử nổi khác nhau, trong đó MIBC để chỉ methyl isobutyl carbinol, W24 để chỉ W24 Frother được cung cấp bởi Huntsman và Dowfroth 250a để chỉ Dowfroth 250 A Flotation Frother được cung cấp bởi Dow Chemical.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ứng dụng

Theo nhu cầu về pin lithi-ion mở rộng phù hợp với doanh số ngày càng tăng của xe điện và hệ thống lưu trữ năng lượng, nhu cầu về nguyên liệu thô pin chất lượng cao cũng tăng lên. Niken sulphat cực kỳ quan trọng trong một số pin catot của xe điện, đặc biệt là đối với các công nghệ pin sử dụng niken-coban-mangan (NCM) và hóa học catot niken-coban-nhôm (NCA). Công nghệ NCM và NCA đang ngày càng trở nên phổ biến với mật độ năng lượng cao của chúng, trong các ứng dụng xe điện, dẫn đến phạm vi lái xe dài hơn. Ngoài ra còn có quá trình chuyển đổi để tăng tỷ lệ niken trong catot cho cả hai loại pin này.

Thông thường, niken sulphat được sản xuất từ các sản phẩm niken tinh chế hoặc chất trung gian đã trải qua nhiều phương pháp luyện kim phức tạp. Những phương pháp bổ sung này dẫn đến việc thương mại niken sulphat ở mức cao so với giá kim loại niken LME. Định lượng cụ thể của mức cao này chủ yếu được thúc đẩy bởi cung và cầu thị trường, chất lượng và nguồn gốc.

Các phương pháp của sáng chế tối ưu hóa việc sản xuất niken sulphat trực tiếp từ quặng tuyển niken sulfua mà không có yêu cầu để sản xuất đầu tiên chất trung gian hoặc sản phẩm niken tinh chế. Niken sulphat ở dạng hexahydrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và có độ tinh khiết cao như được định nghĩa ở trên. Niken sulphat hexahydrat có độ tinh khiết cao này cũng được gọi ở đây là niken sulphat 'tiêu chuẩn pin'.

Ngoài ra, các phương pháp theo sáng chế bền vững về mặt môi trường hơn so với các phương pháp sản xuất truyền thống cho niken sulphat, do lượng khí thải, tiêu thụ điện

năng và việc tạo chất thải thấp hơn đáng kể của phương pháp này. Ngoài ra, các phương pháp thu hồi niken sulphat theo sáng chế là thuận lợi hơn so với các phương pháp tinh thể bay hơi truyền thống được thực hiện ở điều kiện môi trường xung quanh hoặc gần môi trường xung quanh vì các phương pháp theo sáng chế nhanh hơn đáng kể.

Các phương pháp và quy trình theo sáng chế cũng dẫn đến các sản phẩm phụ có thể bán được bao gồm sản phẩm phụ lưu huỳnh nguyên tố và coban và đồng có chứa sản phẩm phụ chất kết tủa sulfua hỗn hợp.

Mô tả chi tiết các phương án

Các phương pháp của sáng chế lần đầu tiên kết hợp một số công nghệ (cả mới và được biết đến) để sử dụng trong ngành công nghiệp niken để sản xuất tích hợp thương mại niken sulphat. Các phương pháp của sáng chế có thể được đơn giản hóa thành bốn bước tuần tự, như sau:

- Giai đoạn 1 Ngâm chiết: Việc bơm oxy được sử dụng để oxy hóa một phần quặng tuyển sulfua thành các loại sulphat kim loại hòa tan (niken, coban, đồng, sắt, v.v.), axit sulphuric và lưu huỳnh.

- Giai đoạn 2 Trung hòa chính và thứ cấp: Phương pháp trung hòa hai giai đoạn để loại bỏ axit tự do, sắt và các kim loại khác để đạt được dung dịch nạp cần thiết để chiết dung môi tiếp theo.

- Giai đoạn 3 Chiết dung môi dung môi đồng và coban và kết tủa: coban, đồng, kẽm, mangan và magiê được loại bỏ khỏi dung dịch. Coban, đồng và kẽm sau đó được tách khỏi dung dịch hữu cơ thu được bằng axit sulphuric và thu hồi ở dạng chất kết tủa sulfua hỗn hợp (MSP-Mixed Sulfua Precipitate).

- Giai đoạn 4 Chiết dung môi niken và kết tinh: Các tạp chất khác được loại bỏ khỏi dung dịch trong chu trình chiết dung môi niken trước khi kết tinh bằng một bước phương pháp kết tinh trực tiếp, mới.

Theo một khía cạnh của sáng chế, có một phương pháp chiết dung môi niken và phương pháp kết tinh (giai đoạn 4). Phương pháp này có thể được kết hợp trực tiếp vào một phương pháp tổng thể để thu hồi coban và niken từ quặng tuyển niken/coban sulfua như được mô tả theo một phương án minh họa dưới đây.

Fig.1 là sơ đồ dòng quy trình của quy trình 100 để xử lý quặng tuyển niken/coban sulfua bằng cách sử dụng công nghệ oxy hóa áp suất nhiệt độ cao (HTPOX) và các bước tách và tinh chế thích hợp, kết hợp với phương pháp thu hồi niken theo phương án của sáng chế. Quy trình được minh họa bao gồm các kỹ thuật nghiền nhỏ và tuyển nổi ban đầu để sản xuất quặng tuyển niken/coban sulfua có thể được bảo quản trong thiết bị cô 101. Quặng tuyển có thể được sử dụng trực tiếp như nguồn nạp cho quy trình oxy hóa áp suất 104 hoặc được bảo quản. Trong mỗi trường hợp tỷ trọng bột nhão của nguồn nạp có thể được điều chỉnh bằng cách nghiền thành bột nhão lại 102.

Khi nguồn nạp được chuẩn bị, quy trình 100 bao gồm việc đưa niken/coban sulfua vào quy trình oxy hóa áp suất nhiệt độ cao 104 trước khi xử lý quặng tuyển niken/coban sulfua đã oxy hóa trong quy trình lắng gạn dòng ngược 108 để tạo ra dung dịch ngâm chiết mang niken và coban và dòng ngâm quặng đuôi.

Sau quy trình oxy hóa áp suất 104 và trước quy trình lắng gạn dòng ngược 108, quặng tuyển niken/coban sulfua có thể được xử lý trong chu trình xử lý axit nóng (HAC) 106 để phân hủy sắt sulphat sắt bazơ (BFS) mà nếu không thì có thể giải phóng sắt trong quá trình xử lý quặng đuôi hoặc bảo quản.

Các quặng đuôi được đưa vào quy trình trung hòa 110 và làm đặc 112 trước khi thải bỏ, nước xử lý 114 được thu hồi trong quá trình làm đặc để tái chế để oxy hóa áp suất 104. Dung dịch ngâm chiết mang niken và coban sau đó phải đưa vào quy trình trung hòa 116 và xử lý thạch cao 118. Bánh lọc 120 từ bước xử lý thạch cao 118 được kết hợp với các quặng đuôi từ quy trình lắng gạn dòng ngược 108 và được đưa vào cùng bước trung hòa 110 và quy trình làm đặc 112. Dung dịch ngâm chiết mang sau đó được đưa vào bước làm trong 122, với dịch làm trong có khả năng được bảo quản 123 trước khi được đưa vào bước lọc 124 và sau đó là quy trình chiết dung môi 126 để loại bỏ coban. Đầu ra từ quy trình chiết coban là dòng chất chiết xuất nghèo-Ni giàu-Co và dung dịch tinh chế giàu-Ni nghèo-Co. Dòng chất chiết xuất giàu-Co nghèo-Ni được đưa vào bước kết tủa 128 và bước làm đặc/lọc 130 để thu hồi coban là sản phẩm coban 131. Các dung dịch tinh chế nghèo-Co giàu-Ni 133 được đưa vào phương pháp thu hồi niken/kết tinh theo sáng chế để thu hồi dòng niken sulphat có độ tinh khiết cao mà sau đó có thể được xử lý để tạo ra niken sulphat hexahydrat rắn có độ tinh khiết cao.

Chi tiết hơn, như được thể hiện trong Ví dụ 3, dung dịch tinh chế 133 nghèo-Co giàu-Ni bao gồm một số tạp chất như Fe, Mn, Cu, Co và Zn. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng dòng 133 này có thể được đưa vào quy trình chiết dung môi 132 để chiết chọn lọc niken từ dòng chứa niken sulphat và do đó tạo ra dung dịch tinh chế nghèo-Ni về cơ bản bao gồm tất cả các tạp chất và dòng chất chiết xuất giàu Ni về cơ bản không bao gồm tạp chất. Quá trình chiết dung môi này 132 hữu dụng cho pha hữu cơ bao gồm chất chiết axit hữu cơ. Trong phương án ví dụ này, pha hữu cơ kết hợp axit Versatic 10 (axit neodecanoic) là chất chiết xuất được hòa tan trong chất pha loãng phù hợp như Escaid 110 (một chất pha loãng parafin có chứa hỗn hợp iso và xycloalkan C_{12+}). Axit Versatic 10 là chất chiết xuất trao đổi cation chiết xuất các kim loại từ dung dịch nền nước thông qua một quá trình trao đổi ion giải phóng ion H^+ . Ion H^+ được đưa về axit Versatic 10 trong bước tách bằng cách sử dụng axit để tách kim loại ra khỏi pha hữu cơ. Một cách thuận lợi, quy trình chiết dung môi này không đòi hỏi việc sử dụng bất kỳ chất phản ứng ngoại lai nào. Tuy nhiên, người có trình độ hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rõ rằng các chất chiết xuất và/hoặc chất pha loãng khác có thể được sử dụng. Các chất chiết xuất thích hợp bao gồm: axit phosphor hữu cơ, oxim chelat hóa (hoặc hydroxyoxim), axit carboxylic và amin trọng lượng phân tử cao (HMWA). Các chất pha loãng được sử dụng được kết hợp với chất chiết xuất được chọn cho các bước chiết cụ thể.

Niken sulphat hexahydrat sau đó có thể được thu hồi trong quy trình kết tinh 134. Bước kết tinh niken sulphat hexahydrat 140 đạt được bằng cách tách pha hữu cơ đã nạp bằng dung dịch tách axit sulphuric 136. Nồng độ của axit sulphuric được sử dụng để tách niken từ pha hữu cơ axit Versatic 10 đã nạp về cơ bản không quan trọng nhưng liên quan đến nồng độ niken, như được thể hiện trong Ví dụ 4. Nồng độ axit sulphuric được sử dụng phải đủ cao để thúc đẩy phản ứng tách sang bên phải (ví dụ tạo ra $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ trong trường hợp sáng chế) và để đảm bảo rằng giá trị sản phẩm hòa tan của niken sulphat hexahydrat 140 trong các điều kiện của quy trình (ví dụ ở nhiệt độ thực hiện) là vượt quá và duy trì trong bước tách. Thông thường, dung dịch tách axit sulphuric 136 sẽ chứa H_2SO_4 với lượng 300-450 g/L. Nhưng theo một phương án thay thế, dung dịch tách axit sulphuric sẽ chứa H_2SO_4 với lượng 10-300g/L. Ở dạng được ưu tiên, quá trình này bao gồm tái tuần hoàn dung dịch tách 138 (đã được rút cạn axit sulfuric) nhưng chứa nồng độ Ni^{2+} cao, đặc trưng là 80-100 g/L của Ni^{2+} , hiện tại để đảm bảo mức độ bão hòa dung dịch của niken sulphat hexahydrat 140 là vượt quá với việc bổ sung pha hữu cơ nạp niken tươi từ quy

trình chiết 132. Như được thể hiện trong Bảng 10, hơn 99% hàm lượng niken được đưa vào của pha axit Versatic 10 đã nạp có thể được tách trong một giai đoạn. Hàm lượng niken được tách là pha rắn đặc hơn ở dưới đáy của đơn vị máy trộn chiết dung môi bằng cách bổ sung axit sulphuric, từ đó nó có thể được thu hồi bằng kỹ thuật trọng lực/máy ly tâm và rửa khi thích hợp. Khi các sản phẩm niken sulphat hexahydrat rắn 140 được loại bỏ, các pha hữu cơ và nước về cơ bản không có niken được tách ra bằng các phương pháp thông dụng, trong đó pha hữu cơ được quay vòng trở lại quá trình chiết dung môi 132 với dòng nền nước được quay lại các quá trình ngược dòng như một phần của sự cân bằng nước của quy trình tổng thể. Lượng axit sulfuric trong dung dịch tách phụ thuộc vào nồng độ niken của niken trong pha chất chiết xuất hữu cơ.

Để đảm bảo đạt được độ tinh khiết mục tiêu của niken sulphat hexahydrat 140 cuối cùng, pha axit Versatic 10 đã nạp có thể được đưa vào bước rửa cuối cùng sau khi chiết và làm sạch. Giai đoạn rửa pha loãng này là để giảm thiểu kim loại bất kỳ còn mang trên đó và để giảm thiểu sự phân hủy chất chiết xuất. 'Độ tinh khiết mục tiêu' có nghĩa là niken sulphat hexahydrat là độ tinh khiết cao/tiêu chuẩn pin, có ít nhất 21% niken, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 21 đến 24% và tốt nhất là khoảng 22-23%, trong niken sulphat hexahydrat. Như được hiểu bởi người có trình độ hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, thuật ngữ này bao gồm hàm lượng niken là 22,0%, 22,1%, 22,2%, 22,3%, 22,4%, 22,5%, 22,6%, 22,7%, 22,8%, 22,9% và 23%, trong niken sulphat hexahydrat. Nó cũng có nghĩa là niken sulphat hexahydrat có độ tinh khiết cao/tiêu chuẩn pin cũng có mức nguyên tố kim loại vi lượng rất thấp, bao gồm Co với lượng không quá 350 ppm, Cu với lượng không quá 10 ppm, Ca với lượng không quá 25 ppm, Cr với lượng không quá 15 ppm, Fe với lượng không quá 15 ppm, Mg với lượng không quá 35 ppm, Mn với lượng không quá 15 ppm, Pb với lượng không quá 15 ppm và Zn với lượng không quá 15 ppm. Tốt hơn là, niken sulphat hexahydrat có độ tinh khiết cao/tiêu chuẩn pin bao gồm Co với lượng không quá 250 ppm, Cu với lượng không quá 5 ppm, Ca với lượng không quá 15 ppm, Cr với lượng không quá 10 ppm, Fe với lượng không quá 10 ppm, Mg với lượng không quá 25 ppm, Mn với lượng không quá 10 ppm, Pb với lượng không quá 10 ppm và Zn với lượng không quá 10 ppm.

Việc nạp và tách niken trong quy trình chiết dung môi 132 và quy trình kết tinh 134 có thể được thực hiện ở hoặc hơi cao hơn nhiệt độ môi trường xung quanh. Ví dụ, nhiệt độ

có thể nằm trong khoảng từ môi trường xung quanh lên đến 50°C. Tuy nhiên, thường không yêu cầu đầu vào năng lượng nhiệt.

Tin rằng phương pháp chiết dung môi niken và kết tinh theo sáng chế là sự phát triển và triển khai đầu tiên của công nghệ này để tạo ra sản phẩm siêu tinh khiết (hóa chất đặc biệt). Sự phát triển của bước tinh chế và kết tinh (thu hồi kim loại) vào một quy trình hoạt động duy nhất, theo hiểu biết của tác giả sáng chế, chưa được thực hiện trong ngành công nghiệp kim loại, chưa nói đến ngành công nghiệp niken.

Các tác giả sáng chế cũng đã phát triển phương pháp cho phép điều chế tinh thể niken sulphat có độ tinh khiết cao trong phương pháp tích hợp nhằm tạo ra một sản phẩm niken sulphat có chi phí thấp và độ tinh khiết cao, và tìm cách khắc phục một hoặc nhiều thiếu sót của các phương pháp hiện có. Quan trọng hơn, các phương pháp theo sáng chế khác biệt đáng kể so với phương pháp ngâm chiết axit áp suất (PAL-Pressure Acid Leach) và ngâm chiết axit áp suất cao (HPAL-High Pressure Acid Leach) "toàn bộ quặng" trước đây, cả hai phương pháp này đều được thiết kế để xử lý quặng laterit giàu niken-coban. Sự khác biệt cụ thể bao gồm:

- Quặng tuyển niken sulfua đặc trưng chứa niken với lượng 8-10% và sắt với lượng 40%. Việc nung trực tiếp quặng tuyển niken sulfua như vậy và sau đó tinh chế trực tiếp thành vật liệu tiêu chuẩn pin không được coi là khả thi về mặt kỹ thuật vì sự hao hụt của niken sẽ xảy ra với cặn sắt sẽ phải được ngâm chiết. Phương pháp theo sáng chế ngược lại được thiết kế để xử lý quặng tuyển niken sulfua cao cấp (hơn 10% là niken) ngược với nguồn nạp laterit "toàn bộ quặng" tiêu chuẩn thấp. Phương pháp theo sáng chế tốt hơn là được thiết kế để xử lý quặng tuyển niken sulfua cao cấp có chứa 18%-20% là niken.

- Nhiệt độ và áp suất thấp hơn đáng kể được sử dụng trong nồi chưng hấp có rủi ro thấp hơn và cường độ cơ bản thấp hơn so với nhiệt độ được sử dụng trong các dự án PAL và HPAL (Xem Fig.5 và dưới đây để được giải thích thêm).

- Chu trình ngâm chiết nồi chưng hấp sử dụng oxy để oxy hóa các khoáng chất sulfua, cho phép các kim loại được ngâm chiết chọn lọc vào trong dung dịch. Ngược lại, axit sulphuric trong các dự án PAL và HPAL hòa tan nhiều khoáng vật mạch khác có trong nguồn nạp quặng laterit.

Một lựa chọn khả thi hơn để đi từ quặng tuyển niken sulfua đến niken sulphat tiêu chuẩn pin là ngâm chiết trực tiếp quặng tuyển hoặc bằng cách ngâm chiết sinh học hoặc

ngâm chiết dưới áp suất để sản xuất hỗn hợp hydroxit kết tủa (MHP) hoặc hỗn hợp sulfua kết tủa (MSP) để sau đó có thể được tinh chế tiếp. Việc ngâm chiết dưới áp suất của quặng tuyển sulfua đã được sử dụng bởi Sherrit, Fort Saskatchewan để xử lý quặng tuyển niken Lynn Lake, Manitoba, Canada từ năm 1953 và được bộc lộ vào năm 1976.

Fig.1 minh họa một phương án như vậy của khía cạnh thu hồi niken của sáng chế như một phần của phương pháp oxy hóa áp suất. Nhưng việc áp dụng các phương án theo sáng chế không giới hạn ở một nguồn nạp bất kỳ hoặc các cách kết hợp các bước tách và tinh chế.

Bằng cách thay đổi các bước 102 đến 124 trong Fig.1, các tác giả sáng chế đã phát triển một phương án thay thế (quy trình 300 - Fig.3) cũng tạo ra dung dịch chứa niken sulphat chất lượng cao và cô đặc có thể được đưa vào bước kết tinh của sáng chế một lần nữa, quan trọng, không yêu cầu sản xuất chất trung gian.

Theo đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi niken sulphat, phương pháp này bao gồm:

bước oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) bằng nồi chung hấp trên quặng tuyển niken sulfua, trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% là niken.

Phương pháp này được giải thích thêm dưới đây.

1. Tuyển quặng (302)

Tuyển nổi quặng niken sulfua khai thác để tạo ra quặng tuyển niken sulfua; tốt hơn là quặng tuyển có hàm lượng niken cao hơn 10%, tốt nhất là cao hơn 12% là niken và tốt hơn nữa là cao hơn 15% là niken. Bước trong phương pháp tuyển nổi thêm sẽ làm tăng lớp niken và loại bỏ một số sắt sulfua cho phép các thiết bị của phương pháp có kích thước nhỏ hơn (thông lượng thể tích thấp hơn) do đó cho phép xây dựng nhà máy lọc dầu chi phí vốn thấp hơn nhỏ hơn trong khi vẫn đạt được thông lượng đơn vị niken cần thiết (xem dưới đây).

2. Nghiền thành bột nhão lại (304)

Nghiền thành bột nhão lại quặng tuyển niken sulfua đã nghiền với nước trong quy trình để đạt được huyền phù đặc có tỷ lệ phần trăm trọng lượng chất rắn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 20 phần trăm.

3. Nghiền lại và lưu trữ huyền phù đặc (306)

Việc nghiền mịn các hạt của quặng tuyển niken sulfua đến giá trị P_{80} là 10 micron là một bước thuận lợi cho quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (xem Ví dụ 5). Việc nghiền mịn sẽ cải thiện động học của quá trình oxy hóa sulfua và tốc độ chiết niken, giảm thời gian và tiêu thụ năng lượng trong bước LTPOX.

4.LTPOX (308)

Quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) huyền phù đặc từ 3 để thu được dung dịch ngâm chiết mang (PLS). LTPOX, trái ngược với bước chưng cất POX nhiệt độ trung bình (khoảng 150°C - 170°C) hoặc cao (thường trên 200°C) (HTPOX) (như được sử dụng trong phương án thay thế được nêu trong Fig.1) cho phép xả từ nồi chưng cất ở nồng độ axit sulphuric tự do thấp hơn (axit sulphuric $> 10\text{g/l}$) dẫn đến mức tiêu thụ bazơ ít hơn và chi phí chất phản ứng thấp hơn, như trong Ví dụ 6. Nếu đá vôi hoặc vôi được sử dụng, nó cũng có lợi thế của việc lắng đọng thạch cao ít hơn trong quặng đuôi. Các bazơ được ưu tiên là amoniac (amoni hydroxit) tạo ra thậm chí là ít quặng đuôi rắn hơn do không có thêm canxi vào chu trình ngoài canxi được đưa vào cùng với nguồn cung cấp niken. Bước chưng cất LTPOX ở nhiệt độ từ 100 đến 120°C có bổ sung oxy vào nồi chưng cất để đạt được áp suất oxy khoảng 800 - 1200 kPa , và tốt hơn là khoảng 1000kPa , với quặng tuyển độ có thời gian lưu dưới 3 giờ trong nồi chưng cất.

Trước đây LTPOX chỉ được sử dụng để xử lý quặng tuyển niken tiêu chuẩn thấp hơn. Theo hiểu biết của các tác giả sáng chế, không có sự điều chỉnh phương pháp để tạo ra các sản phẩm niken sulphat cao cấp từ quặng tuyển niken sulfua cao cấp. Quặng tuyển niken sulfua cao cấp được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này là chứa hơn 10% là niken, tốt hơn là hơn 12% là niken, tốt hơn nữa là 15% là niken.

Như minh họa trong Fig.5, công nghệ nồi chưng cất này có nhiệt độ và áp suất thấp hơn nhiều để ngâm chiết kim loại trong dung dịch so với các phương pháp khác trong ngành công nghiệp niken. Phương pháp theo sáng chế được ký hiệu là "IGO" trong hình vẽ này. Mặc dù có nhiệt độ và áp suất thấp hơn, hai phương pháp còn lại trong hình vẽ không thể so sánh với phương pháp được yêu cầu bảo hộ. Phương pháp Corefco sử dụng nguyên liệu bắt đầu khác (MSP - hỗn hợp sulfua kết tủa) và loại quá trình (ngâm chiết POX amoniac); phương pháp Kwinana bắt đầu với niken matte và cũng dựa vào ngâm chiết POX amoniac. Việc sử dụng LTPOX trong trường hợp phương pháp theo sáng chế

được mô tả trong bản mô tả này để sản xuất dung dịch chứa niken sulphat được cho là duy nhất.

Tại thời điểm này cũng cần lưu ý rằng sự phát triển của phương pháp theo sáng chế bao gồm LTPOX sẽ loại bỏ sự cần thiết của việc xử lý axit nóng (HAC-Hot Acid Cure), với lợi thế thu được là thu hồi niken tốt hơn và tạo ra ít chất thải hơn. Chức năng của chu trình HAC là phân cắt BFS tạo ra trong nồi chưng hấp mà nếu không có thể bị phá vỡ trong bước trung hòa quặng đuôi hoặc kho chứa quặng đuôi (TSF-tailing storage facility) giải phóng sắt trong dung dịch. Chu trình HAC tiêu thụ một số axit tự do trong khi xả nồi chưng hấp. Điều này là không cần thiết trong LTPOX do BFS về mặt nhiệt độ không phải là dạng sắt chủ yếu hoặc ổn định trong các điều kiện sử dụng và mức axit tự do thấp hơn đáng kể và do đó không khả thi để hòa tan chất rắn bất kỳ được tạo ra.

5. PN (310)

Bước trung hòa chính (PN-Primary Neutralisation) – axit tự do bất kỳ được tạo ra từ quá trình oxy hóa sulfua và các tạp chất hòa tan như sắt và nhôm đều được trung hòa từ PLS và kết tủa dưới dạng các hydroxit ở độ pH=3 và 90°C, như trong Ví dụ 7. Việc nâng độ pH có thể được thực hiện bằng cách bổ sung một loạt các chất trung hòa bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit, amoni hydroxit, natri hydroxit.

Bằng cách loại bỏ sự cần thiết HAC, bước PN có thể được tiến hành trước bước lắng gạn dòng ngược (CCD). Điều này là thuận lợi vì nó giảm thiểu nguy cơ tổn thất niken.

6. CCD (Counter Current Decantation) (312)

Huyền phù đặc của PLS được làm đặc, và bước tách lỏng rắn được thực hiện theo phương pháp lắng gạn dòng ngược (CCD) cho PLS đã làm trong để nạp liệu tiếp theo.

7. Tuyển nổi lưu huỳnh (314-320)

Việc thu hồi tùy chọn có thể có một sản phẩm phụ lưu huỳnh nguyên tố có thể bán được thông qua việc tuyển nổi các chất rắn đã được làm đặc có nguồn gốc từ huyền phù đặc của PLS và các chất rắn còn lại được lắng trong cơ cấu chứa chất thải sau khi các chất thải rắn đã được trung hòa đến độ pH > 8 bằng vôi. Thu hồi lưu huỳnh nguyên tố được mô tả trong Ví dụ 8.

8. SN (322) và làm trong PLS, lưu trữ và lọc (324, 326, 328)

Bước trung hòa thứ cấp (SN-Secondary Neutralisation) - bước tùy chọn nhưng được ưu tiên này được sử dụng để loại bỏ các tạp chất còn lại từ dung dịch ngâm chiết mang (PLS) ở độ pH=4 và 70°C bằng cách sử dụng các chất trung hòa có thể tương tự như được nêu chi tiết trong bước 5. Bước trung hòa bổ sung này là để thu được nguồn nạp chấp nhận được (là sản phẩm từ bước 328) cho bước chiết dung môi sau đó và để tránh hao hụt niken và coban bằng cách chỉ có một lượng nhỏ chất rắn được kết tủa và làm sạch từ PLS.

Như đã lưu ý, PLS có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất của quặng tuyển niken sulfua mang lại những cải tiến đáng kể so với phương pháp trong lĩnh vực kỹ thuật. Đổi lại, phương pháp LTPOX mang lại những lợi điểm so với phương pháp HTPOX về mặt lượng khí thải thấp hơn, tiêu thụ điện năng thấp hơn, phát sinh ít chất thải hơn, hiệu quả cao hơn và loại bỏ việc phải sản xuất các sản phẩm trung gian trước hoặc các sản phẩm niken tinh chế.

Ví dụ, LTPOX là phương pháp oxy hóa một phần của các loại sulfua trong quặng tuyển và sẽ oxy hóa một tỷ lệ lưu huỳnh thành loại lưu huỳnh nguyên tố ít bị oxy hóa hơn. Điều này khác với những gì xảy ra trong phương pháp HTPOX, trong đó tất cả sulfua trong quặng tuyển được oxy hóa thành các loại sulphat. Tất cả các sulphat không liên quan đến các sản phẩm kim loại sẽ tiêu thụ bazơ (vôi, đá vôi và/hoặc các hydroxit khác) và các vật liệu này sẽ là rác thải của quy trình và báo cáo cho các quặng đuôi và được để lưu trong nơi chứa chất thải. Khi LTPOX chuyển đổi một tỷ lệ sulfua thành lưu huỳnh nguyên tố (một đồng sản phẩm có thể bán được) bằng cách tuyển nổi, điều này không chỉ tạo ra một sản phẩm bổ sung mà còn làm giảm lượng quặng đuôi và thuốc thử cần thiết cho phương pháp này đáng kể.

HTPOX cũng sẽ tạo ra nồng độ axit sulphuric (axit tự do) cao sẽ tiêu thụ nhiều bazơ và tạo ra thêm các quặng đuôi rắn. Mức axit thấp hơn trong LTPOX (so với HTPOX) cũng đảm bảo ít vật liệu đá mạch bị hòa tan và cùng với việc sử dụng các quặng tuyển cao cấp có nghĩa là sẽ có ít quặng đuôi hơn cần xử lý và bảo quản so với tình trạng thông thường của các phương pháp trong lĩnh vực mà trước đây được xem xét để sản xuất niken sulphat.

Bằng cách loại bỏ các bước nung luyện kim cao nhiệt, tạo ra khí nhà kính ít hơn đáng kể. Việc phát thải khí nhà kính ít hơn là có lợi do các sản phẩm từ các phương pháp này sẽ được dự trữ để sử dụng trong công nghệ năng lượng tái tạo hoặc năng lượng "xanh" như xe điện hoặc lưu trữ năng lượng từ máy phát điện mặt trời.

Các bước phương pháp bổ sung

Sau phương pháp mới này, PLS đã làm trong được đưa vào (với tham chiếu đến Fig.1 và 4):

9. CoSX (430, 432, 434)

Chiết dung môi coban (CoSX-Cobalt Solvent Extraction) - Co, Cu, Zn, Mn và Mg được loại bỏ khỏi PLS đã làm trong trong chu trình CoSX bằng cách sử dụng axit phosphinic hữu cơ, như Cyanex 272, trong chất pha loãng hữu cơ, như VivaSol 2046, như được thể hiện trong Ví dụ 9. Amoni hydroxit hoặc magiê oxit hoặc natri hydroxit có thể được sử dụng để trung hòa ion H^+ thay thế bởi kim loại khi các kim loại này được chiết vào pha hữu cơ từ nước. Tùy chọn, sản phẩm phụ hỗn hợp sulfua kết tủa chứa coban và đồng có thể được thu hồi từ chu trình CoSX.

10. NiSX (132)

Chiết dung môi niken (NiSX-Nickel Solvent Extraction) – Ni và các tạp chất còn sót lại lượng nhỏ trong PLS đã làm trong, ví dụ Co, Na, Ca & Mg, được loại bỏ trong NiSX bằng cách sử dụng pha hữu cơ Versatic 10. Một lần nữa, amoni hydroxit hoặc magiê oxit hoặc natri hydroxit có thể được sử dụng làm bazơ trung hòa. Khi amoni hydroxit được sử dụng làm bazơ để điều chỉnh độ pH, phương pháp theo sáng chế sẽ bao gồm chu trình kết tinh amoni sulphat.

11. NI DXTL (134)

Kết tinh trực tiếp (DXTL-Direct Crystallisation) - Bước thu hồi/kết tinh niken như mô tả ở trên là phương pháp mới theo sáng chế thu hồi tinh thể $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ từ pha hữu cơ giàu niken. Bước thu hồi/kết tinh mới của sáng chế được thể hiện trong bối cảnh phương pháp mới để sản xuất dung dịch chứa niken sulphat trong Fig.4.

Như nêu chi tiết ở trên, niken nạp được được tách bằng cách sử dụng độ hòa tan làm tham số kết tinh kim loại sulphat hexahydrat ngay lập tức khi nó được tách vào dung dịch nền nước tách niken sulphat có tính axit với dung dịch niken sulphat. Theo một phương án, dung dịch tách chứa hơn 300 g/L axit sulphuric. Nhưng theo một phương án được ưu tiên, dung dịch tách chứa axit sulphuric với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/L. Chất hữu cơ này tùy chọn có thể được thu hồi để chiết niken tiếp trong bước NiSX.

Các tinh thể niken sulphat sau đó được rửa sạch, ly tâm và sấy khô trước khi đóng gói để bán thương mại cho việc điều chế vật liệu tiền chất của pin lithi ion bởi khách hàng.

Một lợi thế của phương pháp theo sáng chế để sản xuất dung dịch chứa niken sulphat là không có sản phẩm trung gian nào được tạo ra. Khi bắt đầu với các phương pháp dùng quặng laterit hoặc sulfua trước đây, bước kết tủa sản phẩm trung gian tạo ra hỗn hợp chất kết tủa hydroxit và hỗn hợp chất kết tủa sulfua phải trải qua các bước tinh chế bổ sung. Với những bước tinh chế bổ sung đó, dẫn đến nhược điểm về vật liệu phế thải, hiệu quả và các vấn đề thu hồi niken đã được thảo luận ở trên. Ngay cả đối với phương pháp bắt đầu với quặng sulfua, phương pháp nấu chảy tạo ra matte, đòi hỏi phải xử lý và tinh chế bổ sung thêm để loại bỏ sắt.

Bazơ được ưu tiên cho PN, SN, CoSX và NiSX là amoni hydroxit. Khi amoni hydroxit được sử dụng, sản phẩm phụ amoni sulphat có giá trị được kết tinh từ chu trình này. Sản phẩm phụ này rất hữu ích trên thị trường phân bón, và là sản phẩm phụ duy nhất của phương pháp cô niken sulfua của sáng chế. Điều đó có nghĩa là không có phương pháp niken sulfua tích hợp khác, sản xuất niken sulphat mà không có bước kết tủa trung gian, tạo ra sản phẩm phụ này.

Phương pháp sản xuất dung dịch chứa niken sulphat theo sáng chế cũng tạo ra sản phẩm phụ hỗn hợp chất kết tủa sulfua chứa coban và đồng chất lượng cao như Bảng 1 sau đây:

Bảng 1: Sản phẩm hỗn hợp chất kết tủa Cu/Co sulfua (MSP)

Nguyên tố	Đơn vị	Trung bình *	Khoảng *
Cu	%	32,8	31,8-33,8
Co	%	28,7	27,7-29,7
Ni	%	0,3	0,1-0,5

S	%	32,8	30,5- 34,5
Zn	ppm	1537	500- 3000
Ag	ppm	25	0-50
Al	ppm	650	400- 900
As	ppm	<15	BDL
Ca	ppm	<200	BDL
Cd	ppm	35	15-90
Fe	ppm	240	50- 430
K	ppm	140	50- 270
Mg	ppm	220	50- 480
Mn	ppm	470	100- 600
Na	ppm	3000	1000- 5000
P	ppm	1220	1100- 1300
Pb	ppm	90	75- 105
Sb	ppm	20	10-20
V	ppm	10	2-20

Cr	ppm	120	105- 150
Si	ppm	<0,2	BDL

BDL - dưới mức phát hiện được

* Tiêu chuẩn khô

Bảng này thu hồi giá trị từ các mức đồng và coban còn lại bất kỳ đưa vào phương pháp từ quặng tuyển niken sulfua. Mức đồng và coban của nguyên liệu được sử dụng để tạo ra hỗn hợp sản phẩm Cu/Co sulfua MSP được lập bảng ở trên được nêu trong Bảng 5. Việc đưa vào bước này để tạo ra sản phẩm coban/đồng trong phương pháp này là duy nhất.

Một lợi thế hơn nữa của phương pháp theo sáng chế là khả năng xử lý quặng tuyển niken hàm lượng asen cao (lên đến 5000ppm As) thông qua các sản phẩm niken sulphat tiêu chuẩn pin, như được mô tả trong Ví dụ 10, và để thu hồi định lượng các giá trị PGM phải trả sau khi chiết niken và coban từ bước thu hồi định lượng dòng cặn có giá trị. Phương pháp theo sáng chế có thể được sử dụng để xử lý quặng tuyển niken chứa nhiều hơn 100ppm asen, tốt nhất là hơn 1000 ppm asen, thành các sản phẩm niken sulphat tiêu chuẩn pin.

Các phương pháp theo sáng chế cũng được sử dụng để giảm mức tạp chất:

- Canxi được giảm và loại bỏ trong các bước NiSX.
- Đồng được loại bỏ trong bước CoSX và kết tủa trong bước kết tủa sulfua hỗn hợp.
- Sắt được kết tủa thành oxit trong nồi chưng hấp và trong bước trung hòa (PN và SN); phần lớn sắt sau đó được đưa đến các quặng đuôi sau khi tách lỏng rắn trong chu trình CCD. Một số trong bước lọc làm sạch sau bước SN.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây báo cáo kết quả của các bước chiết dung môi niken và kết tinh, tức là bước thu hồi niken của sáng chế. Trừ khi có lưu ý khác, mức nguyên tố được đo bằng ICP-OES.

Ví dụ 1 - Axit Versatic làm chất chiết xuất sử dụng dung dịch nạp niken nghèo-coban

Bảng 2 thể hiện thành phần (ppm) của axit Versatic 10 mới được nạp và tái chế trong Escaid 110 nồng độ 15% thể tích/thể tích bằng cách sử dụng dung dịch nạp niken nghèo-coban (lưu ý: thử nghiệm quy mô bàn thử nghiệm lên đến 25% thể tích/thể tích cũng đã thành công). Mặc dù có sự chênh lệch rất nhỏ về mức tạp chất, kết quả cho thấy năng suất nạp niken nói chung không bị ảnh hưởng đáng kể.

Bảng 2: Thành phần của pha hữu cơ nạp mới và tái chế

Yếu tố	Pha hữu cơ nạp mới (ppm)	Pha hữu cơ nạp tái chế (ppm)
Al	<1	<1
Ca	46	44
Co	4,4	12
Cr	<0,1	<0,1
Cu	0,46	<0,05
Fe	10	<1
Mg	8	10
Mn	<0,1	<0,1
Na	6,8	14,6
Ni	18.320	18.320
Zn	1,46	0,38

Một loạt thử nghiệm khác được thực hiện để xác nhận rằng việc tách axit Versatic 10 được nạp niken bởi axit sulphuric đậm đặc không dẫn đến sự phân hủy chất chiết xuất axit Versatic 10 sau nhiều giai đoạn tái chế. Bảng 3 cho thấy khả năng nạp niken trước khi

và sau khi pha axit Versatic 10 trong Escaid 110 nồng độ 15% thể tích/thể tích được cho tiếp xúc với H₂SO₄ 430 g/L trong 1 tuần.

Bảng 3: Thành phần của Axit Versatic 10 được nạp

Mẫu	Ni nạp (g/L)
Pha hữu cơ mới	12,84
Pha hữu cơ được xử lý axit	13,56

Số liệu trong **Bảng 2** xác nhận rằng khả năng nạp của thuốc thử axit Versatic 10 không bị ảnh hưởng bởi việc xử lý kéo dài bằng axit sulphuric dư.

Ví dụ 2 – Kết tinh niken sulphat hexahydrat

Việc chiết dung môi niken và kết tinh các giai đoạn hexahydrat niken sulphat được lặp lại nhiều lần để tạo ra mẫu lượng lớn được thể hiện trong Fig.2. Fig.2 thể hiện một phần của 1,7 kg mẫu NiSO₄.6H₂O thu hồi được từ khoảng 40L chất chiết xuất axit Versatic 10 được nạp bằng cách sử dụng phương pháp Ni DXTL.

Thành phần hóa học trung bình của một số mẫu lấy từ mẫu lượng lớn được thể hiện trong Fig.2 được phân tích, với kết quả được tóm tắt trong Bảng 4.

Bảng 4: Thành phần của sản phẩm niken sulphat hexahydrat kết tinh

Nguyên tố	Đơn vị	Giá trị
Ni	% trọng lượng tối thiểu	23,4
Co	ppm	53
Cu	ppm	2
Fe	ppm	<1
Zn	ppm	8
Mn	ppm	<1
Mg	ppm	<1

Pb	ppm	<1
Cr	ppm	<1
Ca	ppm	7,6

Sản phẩm có thành phần được đưa ra trong Bảng 4 thu được từ nguyên liệu (quặng tuyển Nova) có thành phần được đưa ra trong Bảng 5.

Bảng 5: Thành phần của nguyên liệu được sử dụng để tạo ra sản phẩm kết tinh trong Bảng 4

Nguyên tố	Đơn vị	Quặng tuyển Nova
Ni	%	19,3
Co	%	0,64
Fe	%	35,2
Na	ppm	823
As	ppm	8
Al	%	0,59
Cu	%	1,17
Ca	%	0,34
Mn	ppm	255
Mg	%	0,86
Zn	ppm	82
Ti	ppm	801
K	%	0,15
Sb	ppm	dưới giới hạn phát hiện
Si	%	2,0
S	%	31,0

Nguyên tố	Đơn vị	Quặng tuyển Nova
Tỷ lệ S:Ni		1,61

Ví dụ 3 - Chiết chọn lọc niken từ dung dịch tinh chế giàu-Ni nghèo-Co

Bảng 6 thể hiện kết quả của profin chiết niken theo độ pH thử nghiệm chặt chẽ hơn trên dung dịch tinh chế lượng lớn nghèo-coban giàu-niken để xác định độ pH chiết tối ưu. Thử nghiệm này được tiến hành ở nhiệt độ (50°C) với tỷ lệ tiếp xúc cố định nước-hữu cơ (A:O) là 1:1 trên một khoảng pH (5,0, 5,5, 6,0, 6,5, và 7,0).

Kết quả trong Bảng 6 chứng minh rằng việc chiết niken tối đa có thể đạt được trong một lần tiếp xúc lô với tỷ lệ A:O là 1:1, ở độ pH cân bằng là 7,0, là 94%. Các mức chiết kim loại đối với Co, Ca, Mg và Cu lần lượt là 81,1%, 7,58%, 1,4% và 80,8%.

Đồ thị tỷ lệ phần trăm chiết cân bằng của niken và các kim loại được chiết xuất đồng thời được lựa chọn: Co, Ca, Mg và Cu so với độ pH được đưa ra trong Fig.6.

Bảng 6: Kết quả thử nghiệm tổng quan chiết niken đẳng nhiệt với độ pH thay đổi tại 50°C, tỷ lệ A:O 1:1

Kết quả thử nghiệm tổng quan chiết niken đẳng nhiệt với độ pH						
Tỷ lệ tiếp xúc		Mức chiết kim loại (%)				
Độ pH	A:O	Ni	Co	Ca	Mg	Cu
5,00	1:1	3,23	1,23	6,80	0,27	65,4
5,50	1:1	29,03	8,85	7,33	0,32	80,8
6,00	1:1	58,77	33,91	8,12	0,57	80,8
6,50	1:1	83,18	60,20	8,41	0,92	80,8
6,99	1:1	94,05	81,08	7,58	1,44	80,8

Bảng 7 thể hiện kết quả thử nghiệm tổng quan chiết niken đẳng nhiệt ở nhiệt độ 50°C sử dụng tỷ lệ tiếp xúc khác nhau của nước: hữu cơ (A:O) trên dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban. Dựa trên các kết quả trước đó, thử nghiệm đã được thực hiện nhằm mục tiêu độ pH cân bằng là 7,0.

Bảng 7: Kết quả thử nghiệm tổng quan chiết niken đẳng nhiệt thay đổi tỷ lệ A:O ở 50°C, độ pH mục tiêu là 7

Tỷ lệ tiếp xúc		Mức chiết (%)			
Độ pH	A:O	Ni	Co	Ca	Mg
6,98	10:1	20,9	23,0	0,7	0,1
6,95	5:1	26,2	20,5	1,6	0,1
6,98	1:1	86,4	75,0	7,4	1,4
6,98	1:1.5	98,2	96,5	32,3	10,7
6,97	1:5	99,8	99,0	93,4	54,6
7,00	1:10	99,8	98,9	96,5	65,2

Bảng 8 thể hiện kết quả chiết niken lượng lớn trên dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban lượng lớn. Dựa trên kết quả tổng quan thể hiện trong Bảng 7, tỷ lệ A:O tiếp xúc là 1:1 nhằm mục tiêu độ pH cân bằng là 7,0 được sử dụng. Tổng cộng ba lô chiết niken lượng lớn đã được tiến hành trên dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban lượng lớn để tạo ra chất hữu cơ được nạp tối đa cho nguồn nạp của thử nghiệm kết tinh dải. Kết quả chiết niken nhất quán thu được trên ba lô 85,8% (lô 1) đến 88,4% (lô 2) với mức chiết coban đồng thời ở cả ba lô cao, từ 60,7% (lô 1) đến 79,7% (lô 3). Tuy nhiên, mức chiết đồng thời các tạp chất chính (Ca, Mg và Na) là tương đối thấp ở mức <8%, <2% và <0,1% lần lượt đối với Ca, Mg và Na.

Các tạp chất phụ khác (Cu, Fe và Zn) được báo cáo trong dung dịch tinh chế coban (dung dịch nạp Ni SX) đều ở mức vết (tất cả <1ppm).

Bảng 8: Chiết niken - Kết quả thử nghiệm lượng lớn

Lô số	Nguồn nạp hữu cơ	Tiếp xúc		Mức chiết kim loại (%)				
		Độ pH	A:O	Ni	Co	Ca	Mg	Không xác định
1	Mới	6,98	1:1	85,8	60,7	7,7	1,02	0,04
2	Mới	6,99	1:1	88,4	73,7	7,4	1,43	0,05
3	Tái sử dụng	6,98	1:1	87,4	79,7	7,2	1,15	0,08

Bảng 9 thể hiện kết quả thử nghiệm tổng quan làm sạch niken bằng cách sử dụng pha hữu cơ giàu-niken làm nguồn nạp hữu cơ và dung dịch niken 10 g/L làm nguồn dung dịch làm sạch. Thử nghiệm làm sạch tiến hành là ở tỷ lệ A:O là 1:1 trên một khoảng độ pH làm sạch đích (6,0, 6,50 và 7,0) sử dụng dung dịch axit sulphuric 50 g/L làm chất điều chỉnh độ pH.

Kết quả thử nghiệm làm sạch cho thấy trong lần tiếp xúc một lô ở độ pH cân bằng làm sạch là 6,50, lớn hơn 75% Co, 89% Mg và 34% Ca đã được làm sạch lượng chất hữu cơ đã nạp. Niken từ dung dịch làm sạch chứa niken pha loãng cũng được hiển thị là nạp lên chất hữu cơ nạp (~ 4,8% Ni) tại độ pH làm sạch cân bằng là 6,50 để thay thế cho kim loại và các loại đã loại bỏ và là một bước tinh chế quan trọng trong phương pháp để tạo ra niken sulphat tiêu chuẩn pin.

Bảng 9: Kết quả thử nghiệm làm sạch niken

Làm sạch		% làm sạch (%)				
A:O	Độ pH	Ni	Co	Ca	Mg	Na
1:1	6,00	13,9	88,7	28,5	86,1	78,0
1:1	6,50	-4,8	75,2	34,5	89,9	78,0
1:1	7,00	-23,5	59,6	26,8	86,1	75,6

Bảng 10 thể hiện lượng mỗi kim loại được tách khỏi pha hữu cơ giàu-niken (được tạo thành từ axit Versatic 10) trong mỗi giai đoạn. Các điều kiện được sử dụng để lập nên

Bảng 10 được đưa ra trong Bảng 11. Nhiều hơn 99% hàm lượng niken được đưa vào pha axit Versatic 10 đã nạp có thể được tách trong một giai đoạn duy nhất.

Bảng 10 – Thử nghiệm dung dịch tách hữu cơ

	Thử nghiệm dung dịch tách hữu cơ (mg/L)								
	Ni	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
Chất hữu cơ nạp	20733	14	10	0,032	9,6	<0,2	0,51	<2	<10
Chu kỳ 1 sau khi tách	1	<2	8,2	<0,004	<0,1	<0,2	<0,1	<2	<10
Chu kỳ 2	2	<2	9	<0,004	<0,1	<0,2	<0,1	<2	<10
Chu kỳ 3	2	<2	13	<0,004	<0,1	<0,2	<0,1	<2	<10

	Mg	Mn	Na	S	P	Pb	Si	Zn
Chất hữu cơ nạp	4,1	<0,2	10	120.592	22,4	<0,04	<10	0,9
Chu kỳ 1 sau khi tách	1,6	<0,2	4,8	108.674	<0,6	<0,04	<10	0,2
Chu kỳ 2	2	<0,2	5,8	109.234	<0,6	<0,04	<10	0,1
Chu kỳ 3	3	<0,2	4,6	107.738	<0,6	<0,04	<10	0,2

Bảng 11 – Điều kiện sử dụng để lập nên Bảng 10

Nhiệt độ thử nghiệm mục tiêu (°C):	45
Tốc độ trộn (vòng/phút):	400
Tỷ lệ A:O tiếp xúc:	1:1
Số chu kỳ:	26
Nồng độ axit tách còn lại mục tiêu (g/L):	10
Thời gian tiếp xúc (Phút):	5

Ví dụ 4 - Tách niken và kết tinh

Pha hữu cơ giàu-niken (chưa rửa và chưa làm sạch) được đưa vào tách và kết tinh trong một thiết bị kết tinh để tạo ra tinh thể niken sulphat ở nhiệt độ 40°C. Mỗi lô chất hữu cơ nạp (3L) được tách với axit sulphuric 480 g/L ở tỷ lệ nước: hữu cơ (A: O) để tách là 1:1. Sau mỗi lần tách thành công, chất hữu cơ đã tách được loại bỏ ra khỏi thiết bị kết tinh và một lô hữu cơ nạp khác được thêm vào thiết bị kết tinh. Điều này được lặp lại trong 12 lần tiếp xúc để cô đặc dung dịch tách nền nước để tạo ra tinh thể niken sulphat. Tóm tắt kết quả thử nghiệm được nêu trong Bảng 12a.

Nồng độ axit tự do phụ thuộc vào chính nồng độ niken. Các tinh thể niken sulphat bắt đầu kết tinh sau chu kỳ thứ 7 (lần tiếp xúc thứ 7). Nồng độ niken trong sản phẩm dung dịch tách bắt đầu thay đổi ít đáng kể sau lần tiếp xúc thứ bảy. Sau lần tiếp xúc thứ 12, các tinh thể niken sulphat được thu gom bằng cách lọc chân không và rửa bằng axeton tiêu chuẩn AR, sấy ở 40°C và được gửi để phân tích. Kết quả phân tích tinh thể được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 12a: Kết quả thử nghiệm tách và kết tinh niken

Ch u kỳ số	Tỷ lệ A:O để tách	Axit tự do (g/L)	Thử nghiệm dung dịch tách (mg/L)						
			Ni	Ca	Co	Fe	Mg	Na	Zn
1	1:1	488	18.300	8	10,2	<1	9	5	1,5
2	1:1	488	34.946	16	18,4	20	15	16	2,9
3	1:1	488	53.556	25	29,7	30	24	25	4,3
4	1:1	488	67.927	31	37	30	30	37	5,5
5	1:1	483	82.402	54	44,5	40	46	5:1	7,1
6	1:1	454	89.122	59	50	50	52	58	7,4
7*	1:1	410	101.839	73	58,7	60	63	64	9

8	1:1	377	93.200	57	61,1	60	59	66	7,8
9	1:1	352	108.000	64	70,2	60	69	81	8,4
10	1:1	340	112.000	68	74,2	50	72	92	7,8
11	1:1	340	109.000	76	74,1	50	75	103	7,4
12	1:1	352	101.000	85	75,8	60	79	144	7,4

• * Lưu ý niken sulphat bắt đầu kết tinh từ pha tách nền nước

Pha hữu cơ giàu niken cũng được đưa vào bước tách và kết tinh trong thiết bị kết tinh với nồng độ axit tự do mục tiêu là 10 g/L để tạo ra tinh thể niken sulphat. Điều kiện được nêu trong Bảng 12b. Các kết quả được nêu trong Bảng 12c.

Bảng 12b: Điều kiện tách - kết tinh trực tiếp (DXTL) niken

Thử nghiệm nhiệt độ mục tiêu (°C):	45
Tốc độ trộn (vòng/phút):	400
Tỷ lệ A:O tiếp xúc:	1:1
Tổng số chu kỳ:	26
Chu kỳ tích lũy để tạo ra lô tinh thể đầu tiên:	11
Chu kỳ tích lũy để tạo ra lô tinh thể thứ hai:	14
Chu kỳ tích lũy để tạo ra lô tinh thể thứ ba:	18
Chu kỳ tích lũy để tạo ra lô tinh thể thứ tư:	22
Chu kỳ tích lũy để tạo ra lô tinh thể thứ năm:	26
Nồng độ axit tách dư mục tiêu (g/L):	10 (duy trì 10-20)
Thời gian tiếp xúc (phút):	5

Bảng 12c: Kết quả tách và kết tinh trực tiếp niken bằng cách sử dụng các điều kiện được nêu trong Bảng 12b

Kết quả thử nghiệm tách và kết tinh trực tiếp niken									
Chu kỳ số	Số lô	Axit tự do (g/L)	A:O để tách	Thử nghiệm chất hữu cơ tách (mg/l)		Thử nghiệm dung dịch tách nền nước (mg/L)		Kim loại tách (%)	
				Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
Nạp	-	46,2	-	20,73	10	0	<,05	-	-
1	1	12,5	1:1	1	<0,1	20.200	11,1	100,	99,0
2		13,2	1:1	2	<0,1	41.000	23,8	100,	99,0
3		21,2	1:1	2	<0,1	59.500	34	100,	99,0
4		0,3	1:1	798	0	78.700	46,8	96,2	97,7
4A		17,5	1:1	8	<0,1	79.300	46,6	100,	99,0
5		18,4	1:1	2	<0,1	98.300	55,5	100,	99,0
6		18,9	1:1	2	<0,1	124.00	63,2	100,	99,0
7		17,3	1:1	4	<0,1	142.00	79,7	100,	99,0
8		15,7	1:1	6	<0,1	157.00	90,1	100,	99,0
9		19,6	1:1	3	<0,1	175.00	89	100,	99,0
10		14,0	1:1	5	<0,1	123.00	64,4	100,	99,0
11		12,8	1:1	10	<0,1	140.00	71,9	100,	99,0
12	2	12,5	1:1	4	<0,1	142.81	64	100,	99,0
13		9,3	1:1	3	<0,1	143.39	72	100,	99,0
14		7,7	1:1	9	<0,1	195.68	104	100,	99,0
15	3	5,8	1:1	3	<0,1	190.98	113	100,	99,0
16		4,0	1:1	5	<0,1	198.19	109	100,	99,0
17		9,1	1:1	5	<0,1	193.45	104	100,	99,0
18		7,9	1:1	11	<0,1	195.42	102	99,9	99,0
19	4	10,1	1:1	9	<0,1	198.90	114	100,	99,0
20		10,7	1:1	6	<0,1	183.34	114	100,	99,0
21		11,9	1:1	3	<0,1	198.78	137	100,	99,0
22		10,7	1:1	10	<0,1	186.01	137	100,	99,0
23	5	18,9	1:1	4	<0,1	188.49	128	100,	99,0
24		15,2	1:1	10	<0,1	191.76	130	99,9	99,0
25		16,2	1:1	7	<0,1	189.50	128	100,	99,0
26		14,9	1:1	5	<0,1	190.08	121	100,	99,0

Ví dụ 5- Nghiền mịn để đạt được quặng tuyển chất lượng cao

Nghiền mịn quặng tuyển niken sulfua đến giá trị P_{80} là 10 micron là một bước thuận lợi cho quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp. Việc nghiền mịn sẽ cải thiện động học của

quá trình oxy hóa sulfua và tốc độ chiết niken, giảm thời gian và mức tiêu thụ năng lượng trong bước LTPOX.

Fig.7 so sánh định tính kết quả thu được từ quặng tuyển niken sulfua trong đó các chất rắn của huyền phù đặc đã được nghiền đến giá trị P_{80} là 38 micron và mẫu không nghiền. TETA 175 g/t (trietylentetramin) và SS 175 g/t (natri sulphit) được sử dụng trong cả hai trường hợp. Giải phóng pyrhotit từ pentlandit cải thiện sự loại bỏ pyrhotit. Fig.7a so sánh tỷ lệ S:Ni của mẫu nghiền và mẫu không nghiền. Fig.7b so sánh Eh (khả năng oxy hóa/khử) của mẫu nghiền và mẫu không nghiền. Việc hoạt hóa bề mặt pyrhotit bởi TETA và SS được hỗ trợ bởi sự thay đổi Eh.

Fig.8a so sánh động học của quá trình oxy hóa sulfua trong bước LTPOX của các mẫu có giá trị P_{80} khác nhau. Thử nghiệm được tiến hành ở 105°C và OP là 1.000 kPa O_2 với Cl 1g/L hoặc Cl 5g/L. Các mẫu có giá trị P_{80} nhỏ hơn 10 micron bị oxy hóa nhanh hơn đáng kể so với mẫu có giá trị P_{80} là 18 micron.

Fig.8b so sánh tốc độ chiết niken trong bước LTPOX của các mẫu có giá trị P_{80} khác nhau. Thử nghiệm được tiến hành ở 105°C và OP là 1.000 kPa O_2 với Cl 1g/L hoặc Cl 5g/L. Niken từ các mẫu có giá trị P_{80} nhỏ hơn 10 micron được chiết nhanh hơn đáng kể so với niken từ mẫu có giá trị P_{80} là 18 micron.

Bảng 13 tóm tắt các kết quả chính được mô tả trong Fig.8 và Fig.8b:

Thử nghiệm LTPOX - Tổng kết kết quả chính

Thử nghiệm m số	Giá trị P_{80} của nguồn nạp μm	Dun g dịch Cl g/L	Thời gian phút	SO_x^1 %	Chiết, %			Phân tích dung dịch, mg/L			%S° dư cuối cùng
					Ni	Co	Cu	Fe	Fe(II)	F/A	
14	6,6	5,0	30	88	81	83	51	1,39	0,75	2,1	19,1
			60	93	94	94	56	0,43	0,19	3,4	23,7
			90	94	96	97	58	0,31	0,10	5,7	20,6

			120	95	97	97	58	0,27	0,06	6,3	17,8
15	6,6	1,0	30	91	90	91	62	1,76	1,23	2,9	18,7
			60	95	97	97	70	0,89	0,34	3,8	19,8
			90	95	97	97	71	0,85	0,28	4,2	21,7
			120	96	97	97	70	0,91	0,28	5,5	27,8
16	6,6	5,0	30	89	80	81	45	1,11	0,95	1,7	19,3
			60	95	94	93	48	0,54	0,35	2,9	23,4
			90	93	96	96	47	0,41	0,15	3,4	24,4
			120	95	97	97	48	0,36	0,09	3,4	19,4
17	18	5,0	30	52	31	29	4	3,84	0,00	2,1	15,1
			60	70	48	45	23	3,29	0,00	2,6	18,8
			90	80	64	61	44	2,05	0,00	3,4	21,8
			120	85	76	74	56	1,52	0,00	3,4	21,2

1. SO_x là % oxy hóa của lưu huỳnh sulfua

Ví dụ 6 – So sánh giữa LTPOX và HTPOX

Điều kiện thích hợp cho cả HTPOX và LTPOX huyền phù đặc chứa quặng tuyển niken sulfua sau khi được nghiền lại được đánh giá và so sánh, như tóm tắt trong Bảng 14 (HTPOX) và Bảng 15 (LTPOX).

HTPOX – Mức thu hồi nước ngâm chiết cao được chứng minh ở 210°C, tại đó chất rắn trong nguồn nạp đã được điều chế bằng cách nghiền đến giá trị P₈₀ là 48 µm, và pha loãng đến 20% (khối lượng/khối lượng) với dung dịch chứa Cl 1g/L. PLS thu được chứa axit tự do 62 g/L, sắt 16 g/L (chủ yếu là Fe(III)), niken 36,4 g/L, coban 1,08 g/L và nhôm 0,8 g/L.

Các thử nghiệm LTPOX chứng minh rằng có thể chiết được 97% niken và 97% coban và 70% đồng. Phương pháp oxy hóa một phần tạo ra một dư lượng có chứa lên đến 26% S⁰ (lưu huỳnh nguyên tố). PLS chứa axit tự do 5,5 g/L, sắt 0,9 g/L (Fe(II) 0,3 g/L), niken 32,9 g/L, coban 0,98 g/L và nhôm 0,14 g/L, đây là một ưu điểm đáng kể của phương pháp này khi so sánh với phương pháp ngâm chiết POX, ít chọn lọc hơn nhiều.

Ngâm chiết POX quặng tuyển niken ở 210-225°C có thể được coi là một lộ trình xử lý tiêu chuẩn và khả thi vì tất cả các nguồn nạp sulfua đã oxy hóa hoàn toàn thành sulphat. Tuy nhiên, cần cân nhắc đến việc đòi hỏi áp suất oxy cao, loại bình áp suất, và khả năng tạo ra sắt sulphat bazơ. Ngoài ra, việc xử lý xuôi dòng PLS sẽ đòi hỏi nhiều đá vôi hơn để trung hòa axit và loại bỏ sắt, so với PLS từ các phương pháp xử lý LTPOX và

ngâm chiết áp suất. Điều này sẽ dẫn đến chi phí cho thuốc thử thấp hơn khi sử dụng LTPOX.

Bảng 14 – Tóm tắt các thử nghiệm HTPOX so sánh

Tóm tắt thử nghiệm POX so sánh

Tác động của cỡ hạt và nhiệt độ (350 kPa O₂ trên áp suất.)

Thử nghiệm POX	Giá trị P ₈₀ của	Nhiệt độ POX °C	Thời gian phút	SOX %	Mức chiết, %			Phân tích dung dịch, g/L		
					Ni	Co	Cu	Fe	Fe (II)	F/Axit
Thử nghiệm 8	62	225	60	99	95	99	99	14,6	0,15	78,0
			90	99	96	99	100	14,1	0,11	76,7
Thử nghiệm 9	62	210	60	99	95	98	99	15,5	0,11	62,9
			90	99	96	99	99	16,2	0,09	68,5
			120	99	96	99	99	16,5	0,09	65,4
Thử nghiệm 10	48	225	60	99	97	99	99	8,6	0,39	73,6
			90	99	98	99	99	7,9	0,34	72,9
Thử nghiệm 11	48	210	60	99	98	99	99	14,4	0,15	62,9
			90	99	98	99	99	11,5	0,09	70,4
Thử nghiệm 12	18	225	30	99	98	99	98	18,6	1,76	56,0
			45	99	98	99	99	14,2	0,13	66,0
			60	99	98	100	99	22,0	0,15	60,4
			90	99	98	99	99	20,6	0,08	64,8

Bảng 15 – Tóm tắt các thử nghiệm LTPOX so sánh

Thử nghiệm LTPOX - Tóm tắt kết quả chính

Thử nghiệm số	P ₈₀ nguồn nạp µm	Dung dịch Cl g/L	Thời gian phút	SOx ¹ %	Mức chiết, %			Phân tích dung dịch mg/L			%S ^o dư cuối cùng
					Ni	Co	Cu	Fe	Fe(II)	F/A	
14	6,6	5,0	30	88	81	83	51	1,39	0,75	2,1	19,1
			60	93	94	94	56	0,43	0,19	3,4	23,7
			90	94	96	97	58	0,31	0,10	5,7	20,6

			120	95	97	97	58	0,27	0,06	6,3	17,8
15	6,6	1,0	30	91	90	91	62	1,76	1,23	2,9	18,7
			60	95	97	97	70	0,89	0,34	3,8	19,8
			90	95	97	97	71	0,85	0,28	4,2	21,7
			120	96	97	97	70	0,91	0,28	5,5	27,8
16	6,6	5,0	30	89	80	81	45	1,11	0,95	1,7	19,3
			60	95	94	93	48	0,54	0,35	2,9	23,4
			90	93	96	96	47	0,41	0,15	3,4	24,4
			120	95	97	97	48	0,36	0,09	3,4	19,4
17	18	5,0	30	52	31	29	4	3,84	0,00	2,1	15,1
			60	70	48	45	23	3,29	0,00	2,6	18,8
			90	80	64	61	44	2,05	0,00	3,4	21,8
			120	85	76	74	56	1,52	0,00	3,4	21,2

1. SO_x là % oxy hóa của lưu huỳnh sulfua

Ví dụ 7 – Bước trung hòa chính

Bảng 16 thể hiện thành phần của thử nghiệm PLS sau bước trung hòa chính với độ pH thay đổi theo thời gian (t tính bằng phút). Axit tự do bất kỳ được tạo ra từ quá trình oxy hóa sulfua và các tạp chất hòa tan như sắt và nhôm đều được trung hòa và kết tủa là hydroxit ở độ pH khoảng 3.

Bảng 16- Bước trung hòa chính ở độ pH và thời điểm khác nhau

Kết quả thử nghiệm

Dung dịch sản phẩm	Dung dịch g	Mật độ Tỷ trọng kg L ⁻¹	Độ pH	ORP mV	H ₂ SO ₄ gL ⁻¹	Ni MG/L	Co MG/L	Fe MG/L	Phân tích dung dịch						
									Na MG/L	As MG/L	Al MG/L	Cu MG/L	Ca MG/L	Mn MG/L	
Dung dịch bắt đầu	1208	1,141			5,7	21900	724	738	22500	0,31	38	931 00	122	13,2	
Mẫu thử nghiệm															
t=0	26	1,141	1,81	460	5,7	22500	736	743	22900	0,30	45	961,00	130	13,5	
Độ pH=2,0, t=11	37	1,144	2,02	458	3,5	22400	739	730	23000	0,31	43	945	926	13,6	
Độ pH=2,25, t=21	49	1,144	2,29	424	2,3	22900	753	344	23300	0,36	38	971	995	13,9	
Độ pH=2,5, t=30	51	1,142	2,52	382	1,5	22600	743	189	22800	0,34	35	954	822	13,8	
Độ pH=2,75, t=44	57	1,142	2,83	358	0,8	22700	741	174	22800	0,26	26	958	1050	13,8	
Độ pH=3,0, t=59	56	1,141	3,20	313	0,7	22800	757	109	22900	0,31	8	946	910	14,0	
Độ pH=3,25, t=90	36	1,141	3,90	318	0,5	22700	747	19	23000	0,26	BDL	923	1090	13,9	
Độ pH=3,5, t=115	35	1,140	4,83	297	0,7	22500	758	BDL	22900	0,41	BDL	694	913	14,1	
PN lượng lớn cuối cùng	852	1,149	4,99	260	0,5	23400	761	BDL	23200	0,32	BDL	730	1050	14,2	

(RNI chỉ sử dụng nếu có hạn phát hiện)

(BDL chỉ mức dưới giới hạn phát hiện)

Ví dụ 8: Thu hồi sản phẩm phụ lưu huỳnh nguyên tố

Fig.9 thể hiện mối quan hệ giữa lưu huỳnh nguyên tố tích lũy (thu hồi S⁰ tích lũy (%)) và thời gian tuyển nổi (thời gian tuyển nổi tích lũy (phút)) của các huyền phù đặc khác nhau của PLS trong phương pháp này. Các huyền phù đặc khác nhau đã được điều chế bằng cách sử dụng thuốc thử tuyển nổi khác nhau, trong đó MIBC để chỉ methyl isobutyl carbinol, W24 để chỉ W24 Frother được cung cấp bởi Huntsman và Dowfroth 250a để chỉ Dowfroth 250 A Flotation Frother được cung cấp bởi Dow Chemical.

Ở 20 tph với 9% S⁰ trong nguồn nạp, tổng lưu huỳnh nguyên tố trong nguồn nạp tuyển nổi là 14.191 tpa. Dự tính có thể thu hồi tới 60% lưu huỳnh nguyên tố để giảm thiểu lượng lưu huỳnh này đi vào quặng đuôi.

Ví dụ 9: Chiết dung môi coban

Bảng 17 thể hiện tỷ lệ phần trăm chiết kim loại từ PLS đã làm trong trong chu trình CoSX. Chiết lượng lớn coban được thực hiện ở độ pH cân bằng là 5,70 với tỷ lệ A:O tiếp xúc là 3:1 sử dụng Cyanex 272 nồng độ 10% thể tích/thể tích (với TBP 5% thể tích/thể tích). Trong hai giai đoạn, đạt được tỷ lệ chiết kim loại lớn hơn 99% (Co, Al, Cu và Mn) từ pha nước. Niken chiết đồng thời tương đối thấp (<0,6%). Việc làm sạch phần hữu cơ nạp ở tỷ lệ A:O làm sạch là 1:1 ở độ pH cân bằng là 5,50, đạt được lớn hơn 94% Ni, 76% Mg và 32,% Ca được làm sạch từ phần hữu cơ nạp.

Bảng 17 - Tỷ lệ phần trăm chiết kim loại từ PLS đã làm trong trong chu trình CoSX

Giai đoạn số	Tỷ lệ A:O tiếp xúc	Mức chiết (%) (Dựa trên thử nghiệm dung dịch nạp và phần hữu cơ)								
		Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg
1	2:1	33,2	—	2,1	—	85,4	—	96,9	—	15,3
2	2:1	32,9	—	2,3	—	99,8	—	86,3	—	22,9
Tổng	—	99,9	—	4,3	—	99,9	—	98,2	—	33,7

Giai đoạn số	Tỷ lệ A:O tiếp xúc	Mức chiết (%) (Dựa trên thử nghiệm dung dịch nạp và phần hữu cơ)							
		Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Zn
1	2:1	93,0	0,02	0,06	8,7	—	—	—	99,4
2	2:1	94,0	0,01	0,06	8,2	—	—	—	—
Tổng	—	99,3	0,03	0,11	15,0	—	—	—	—

Ví dụ 10: Tạo ra các sản phẩm niken tiêu chuẩn pin từ quặng tuyển asen nồng độ cao

Phương pháp này có thể xử lý quặng tuyển niken hàm lượng asen cao (lên đến 5000ppm As) đến các sản phẩm niken sulphat tiêu chuẩn pin.

Bảng 18 thể hiện thành phần của quặng tuyển thay thế có nhiều asen. Bảng 19 thể hiện thành phần tinh thể của sản phẩm được tạo ra từ quặng tuyển asen nồng độ cao trong Bảng 18. Nguồn nạp asen nồng độ cao hơn không dẫn đến mức asen cao trong sản phẩm.

Phương pháp theo sáng chế là mạnh và áp dụng cho các quặng tuyển khác nhau vì không có tác dụng bất lợi hoặc có lợi kiểu hệ thống lên chất lượng sản phẩm từ việc sử dụng nguồn quặng tuyển thay thế.

Bảng 18 - Thành phần quặng tuyển niken thay thế có nồng độ asen cao

Nguyên tố	Đơn vị	Quặng tuyển thay thế
Ni	%	15,0
Co	%	0,27
Fe	%	31,6
Na	ppm	BDL
As	ppm	3052
Al	%	0,60
Cu	%	0,71
Ca	%	0,87

Nguyên tố	Đơn vị	Quặng tuyển thay thế
Mn	ppm	777
Mg	%	1,27
Zn	ppm	90
Ti	ppm	200
K	%	0,17
Sb	ppm	BDL
Si	%	4,85
S	%	32,5
Tỷ lệ S:Ni		2,17

Bảng 19- Thành phần của tinh thể được tạo ra từ quặng tuyển nồng độ asen cao trong Bảng 18

Nguyên tố (PPM trừ Ni)	Sản phẩm
Ni (%)	22,3
Co	45
Cu	3
Al	6
As	1
Ca	10
Cd	1
Cr	1
Fe	4
K	1
Mg	20
Mn	1
Na	1
P	1
Pb	1

Nguyên tố (PPM trừ Ni)	Sản phẩm
Sb	1
Si	1
Zn	2

Hiểu rõ rằng sáng chế được bộc lộ và xác định trong bản mô tả này mở rộng đến tất cả các cách kết hợp thay thế của hai hoặc nhiều tính năng riêng biệt đề cập hoặc hiển nhiên từ phần mô tả hoặc hình vẽ. Tất cả các cách kết hợp khác nhau này tạo thành các khía cạnh thay thế khác nhau của sáng chế.

Các mệnh đề của sáng chế

Mệnh đề 1. Phương pháp thu hồi tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ từ pha hữu cơ giàu niken, phương pháp này bao gồm:

cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo niken.

Mệnh đề 2. Phương pháp theo mệnh đề 1, còn bao gồm bước tách tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ khỏi pha hữu cơ nghèo niken.

Mệnh đề 3. Phương pháp theo mệnh đề 1 hoặc 2, trong đó dung dịch tách có nồng độ H_2SO_4 là 10-300 g/L.

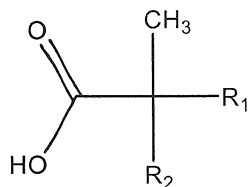
Mệnh đề 4. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề nêu trên, trong đó pha hữu cơ giàu niken bao gồm phức phối trí của niken và chất chiết xuất hữu cơ, trong đó chất chiết xuất hữu cơ phân ly khỏi niken với sự có mặt của nồng độ ion H^+ đủ.

Mệnh đề 5. Phương pháp theo mệnh đề 4, trong đó ion H^+ được cung cấp trong quá trình trao đổi ion với NiSO_4 .

Mệnh đề 6. Phương pháp theo mệnh đề 4 hoặc 5, trong đó, chất chiết xuất hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm: axit phosphor hữu cơ, oxim hoặc hydroxyoxim chelat hóa, axit carboxylic, và amin trọng lượng phân tử cao.

Mệnh đề 7. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 3 đến 6, trong đó chất chiết xuất hữu cơ là từ khoảng 10 % trọng lượng lên đến khoảng 25 % trọng lượng của pha hữu cơ.

Mệnh đề 8. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 4 đến 7, trong đó chất chiết xuất hữu cơ là axit carboxylic phân nhánh có cấu trúc:



trong đó R_1 và R_2 là nhóm alkyl không được thể phân nhánh hoặc mạch thẳng, và R_1 và R_2 cùng nhau bao gồm từ 5 đến 13 nguyên tử carbon.

Mệnh đề 9. Phương pháp theo mệnh đề 8, trong đó axit carboxylic phân nhánh là axit neodecanoic.

Mệnh đề 10. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các nêu trên, trong đó pha hữu cơ bao gồm chất pha loãng hữu cơ, và chất pha loãng hữu cơ này là một hoặc nhiều C_{10+} alkan.

Mệnh đề 11. Phương pháp theo mệnh đề 10, trong đó chất pha loãng hữu cơ bao gồm một hoặc nhiều isoalkan, một hoặc nhiều xycloalkan, và hỗn hợp của chúng.

Mệnh đề 12. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 1 đến 11, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo thành dung dịch tinh chế nền nước nghèo niken sulphat và pha hữu cơ giàu niken; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu niken;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

Mệnh đề 13. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 1 đến 11, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước chiết dung môi bao gồm bước cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ này bao gồm một hoặc nhiều chất chiết axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu niken.

Mệnh đề 14. Phương pháp theo mệnh đề 12 hoặc 13, trong đó dung dịch chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ cao của quặng tuyển niken sulfua.

Mệnh đề 15. Phương pháp theo mệnh đề 12 hoặc 13, trong đó dung dịch chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp của quặng tuyển niken sulfua.

Mệnh đề 16. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 12 đến 14, trong đó pha hữu cơ nghèo niken được tái chế là pha hữu cơ hoặc một thành phần của nó.

Mệnh đề 17. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề nêu trên, trong đó pha hữu cơ giàu niken bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Mệnh đề 18. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các nêu trên, trong đó các tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Mệnh đề 19. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các nêu trên, trong đó một hoặc nhiều tạp chất kim loại được chọn từ nhóm bao gồm: Fe, Mn, Cu, Co, Zn, và hỗn hợp của chúng.

Mệnh đề 20. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề nêu trên, trong đó dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} là 60 g/L hoặc cao hơn.

Mệnh đề 21. Tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tạo ra theo phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề nêu trên.

Mệnh đề 22. Phương pháp thu hồi niken sulphat, phương pháp này bao gồm:

bước chung hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) quặng tuyển niken sulfua, trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% là niken.

Mệnh đề 23. Phương pháp theo mệnh đề 22, trong đó quặng tuyển niken sulfua được nghiền mịn đến giá trị P_{80} là 10 micron.

Mệnh đề 24. Phương pháp theo mệnh đề 22 hoặc 23, trong đó bước chung hấp LTPOX sử dụng oxy để oxy hóa niken sulfua của quặng tuyển niken sulfua thành niken sulphat.

Mệnh đề 25. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 22 đến 24, còn bao gồm bước trung hòa chính bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được lựa chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit.

Mệnh đề 26. Phương pháp theo mệnh đề 25, còn bao gồm bước lắng gạn dòng ngược.

Mệnh đề 27. Phương pháp theo mệnh đề 26, bao gồm bước trung hòa thứ cấp bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit.

Mệnh đề 28. Phương pháp theo mệnh đề 27, còn bao gồm bước chiết dung môi coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ chiết coban chọn lọc hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo thành dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban.

Mệnh đề 29. Phương pháp theo mệnh đề 28, trong đó pha hữu cơ của dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban được chuyển đổi thành pha hữu cơ nghèo-coban và pha hữu cơ nghèo-coban này được tái chế là pha hữu cơ hoặc thành phần của nó.

Mệnh đề 30. Phương pháp theo mệnh đề 28 hoặc 29, còn bao gồm bước chiết dung môi niken và bước kết tinh trực tiếp;

trong đó bước chiết dung môi niken bao gồm;

cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu-niken; và

bước kết tinh trực tiếp bao gồm;

cho pha hữu cơ giàu-niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo-niken.

Mệnh đề 31. Phương pháp theo mệnh đề 28 hoặc 29, còn bao gồm bước chiết dung môi niken trong đó dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban được cho tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo thành dung dịch tinh chế nền nước nghèo-niken sulphat và pha hữu cơ giàu-niken; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu-niken;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

Mệnh đề 32. Phương pháp theo mệnh đề 28 hoặc 29, bao gồm bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ này bao gồm một hoặc nhiều chất chiết axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện chọn lọc cho việc chiết niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu-niken.

Mệnh đề 33. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 31 đến 33, trong đó một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, magiê oxit và natri hydroxit được sử dụng trong bước chiết dung môi niken.

Mệnh đề 34. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 31 đến 33, trong đó pha hữu cơ giàu-niken được chuyển đổi thành pha hữu cơ nghèo-niken và pha hữu cơ nghèo-niken này được tái chế là pha hữu cơ hoặc một thành phần của nó.

Mệnh đề 35. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 25 đến 34, trong đó sản phẩm phụ amoni sulphat được thu hồi.

Mệnh đề 36. Phương pháp sản xuất niken sulphat, phương pháp này bao gồm các bước:

- a) cung cấp nguồn quặng tuyển niken sulfua;
- b) nghiền thành bột nhão lại quặng tuyển niken sulfua ở bước (a);
- c) nghiền mịn quặng tuyển niken sulfua ở bước (b) đến giá trị P_{80} là 10 micron;

d) chưng hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) quặng tuyển niken sulfua ở bước (c) để thu được dung dịch ngâm chiết mang (PLS), trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% niken;

e) trung hòa PLS ở bước (d) bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit;

f) lắng gạn dòng ngược PLS ở bước (e) để tách chất rắn từ huyền phù đặc PLS;

g) trung hòa PLS ở bước (f) bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit;

h) tùy chọn làm trong PLS ở bước (g);

i) chiết coban từ PLS ở bước (g) hoặc bước (h), trong đó bước chiết coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc coban hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo thành dòng chiết nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban;

j) chiết niken từ dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban ở bước (i); trong đó bước chiết niken bao gồm bước cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu-niken; và

k) kết tinh trực tiếp pha hữu cơ giàu-niken ở bước (j), trong đó bước kết tinh trực tiếp bao gồm bước cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo-niken;

trong đó niken sulphat là nằm trong khoảng từ 21 đến 24% niken và ở dạng niken sulphat hexahydrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Mệnh đề 37. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 30 đến 36, trong đó pha hữu cơ giàu-niken bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Mệnh đề 38. Niken sulphat được sản xuất theo phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 22 đến 37.

Mệnh đề 39. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat có tính axit tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo thành dung dịch tinh chế nền nước nghèo-niken sulphat và pha hữu cơ giàu-niken; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu niken;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

Mệnh đề 40. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ này bao gồm một hoặc nhiều chất chiết axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu niken.

Mệnh đề 41. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch chứa niken trong nước tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu niken, trong đó dung dịch chứa niken trong nước là dung dịch ngâm chiết mang (PLS) là dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban.

Mệnh đề 42. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 39 đến 41, trong đó phương pháp này bao gồm:

chiết coban của dung dịch chứa niken sulphat trước khi chiết dung môi niken, trong đó bước chiết coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc coban hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo thành dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban.

Mệnh đề 43. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề từ 39 đến 42, trong đó dung dịch chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp quặng tuyển niken sulfua.

Mệnh đề 44. Phương pháp theo mệnh đề 43, trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% niken.

Mệnh đề 45. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề 36, từ 39 đến 44, trong đó tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

Mệnh đề 46. Phương pháp theo mệnh đề bất kỳ trong số các mệnh đề 36, từ 39 đến 45, trong đó dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} từ 60 g/L trở lên.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ từ pha hữu cơ giàu niken, phương pháp này bao gồm bước:

cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo niken.

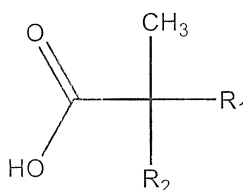
2. Phương pháp theo điểm 1, còn bao gồm bước tách tinh thể $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ từ pha hữu cơ nghèo niken.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung dịch tách có nồng độ H_2SO_4 nằm trong khoảng từ 10 đến 300 g/L.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó pha hữu cơ giàu niken bao gồm phức phối trí của niken và chất chiết xuất hữu cơ, trong đó chất chiết xuất hữu cơ phân ly khỏi niken với sự có mặt của nồng độ ion H^+ đủ.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó chất chiết xuất hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm: axit phosphor hữu cơ, oxim hoặc hydroxyoxim chelat hóa, axit carboxylic và amin trọng lượng phân tử cao.

6. Phương pháp theo điểm 4 hoặc 5, trong đó chất chiết xuất hữu cơ là axit carboxylic phân nhánh có cấu trúc:



trong đó R_1 và R_2 là nhóm alkyl không được thế phân nhánh hoặc mạch thẳng, và R_1 và R_2 cùng nhau bao gồm từ 5 đến 13 nguyên tử carbon.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch chứa niken sulphat có tính axit nền nước tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc

niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ để tạo thành dung dịch tinh chế nền nước nghèo-niken sulphat và pha hữu cơ giàu-niken; và

tách dung dịch tinh chế và pha hữu cơ giàu niken;

trong đó chất chiết xuất hữu cơ là một hoặc nhiều axit carboxylic phân nhánh.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch nền nước chứa niken sulphat và một hoặc nhiều tạp chất kim loại tiếp xúc với pha hữu cơ, pha hữu cơ này bao gồm một hoặc nhiều chất chiết axit carboxylic phân nhánh để tạo điều kiện chiết chọn lọc niken sulphat từ dung dịch nền nước vào pha hữu cơ và tạo thành pha hữu cơ giàu niken.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này:

bước chiết dung môi niken bao gồm bước cho dung dịch chứa niken sulphat nền nước tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu niken, trong đó dung dịch chứa niken sulphat nền nước là dung dịch ngâm chiết mang (PLS) là dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó phương pháp này bao gồm bước:

chiết coban của dung dịch chứa niken sulphat trước khi chiết dung môi niken, trong đó bước chiết coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ chiết chọn lọc coban hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo thành dòng chất chiết xuất nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 10, trong đó dung dịch chứa niken sulphat là dung dịch ngâm chiết mang có nguồn gốc từ quá trình oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp của quặng tuyển niken sulfua.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% niken.

13. Phương pháp sản xuất niken sulphat, phương pháp này bao gồm các bước:

a) cung cấp nguồn quặng tuyển niken sulfua;

b) nghiền thành bột nhão lại quặng tuyển niken sulfua ở bước (a);

c) nghiền mịn quặng tuyển niken sulfua ở bước (b) đến giá trị P_{80} là 10 micron;

d) chung hấp oxy hóa áp suất nhiệt độ thấp (LTPOX) quặng tuyển niken sulfua ở bước (c) để thu được dung dịch ngâm chiết mang (PLS), trong đó quặng tuyển niken sulfua chứa hơn 10% niken;

e) trung hòa PLS ở bước (d) bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit;

f) lắng gạn dòng ngược PLS ở bước (e) để tách chất rắn từ huyền phù đặc PLS;

g) trung hòa PLS ở bước (f) bằng cách sử dụng một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoni hydroxit, đá vôi, vôi, calcrete, magiê oxit, magiêzit và natri hydroxit;

h) tùy chọn làm trong PLS từ bước (g);

i) chiết coban từ PLS ở bước (g) hoặc bước (h), trong đó bước chiết coban bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để chiết chọn lọc coban hơn so với niken vào pha hữu cơ để tạo thành dòng chiết nghèo-niken giàu-coban và dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban;

j) chiết niken từ dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban ở bước (i); trong đó bước chiết niken bao gồm bước cho dung dịch tinh chế giàu-niken nghèo-coban tiếp xúc với pha hữu cơ bao gồm chất chiết xuất hữu cơ để tạo thành pha hữu cơ giàu-niken; và

k) kết tinh trực tiếp pha hữu cơ giàu-niken ở bước (j), trong đó bước kết tinh trực tiếp bao gồm bước cho pha hữu cơ giàu niken tiếp xúc với dung dịch tách nền nước có nồng độ H_2SO_4 đủ để chiết niken từ pha hữu cơ và có nồng độ Ni^{2+} đủ để kết tủa tinh thể $NiSO_4.6H_2O$ và tạo thành pha hữu cơ nghèo-niken;

trong đó niken sulphat là nằm trong khoảng từ 21 đến 24% niken và ở dạng niken sulphat hexahydrat ($NiSO_4.6H_2O$).

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tinh thể $NiSO_4.6H_2O$ bao gồm: Fe với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Mn với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Cu với lượng 5ppm hoặc ít hơn và/hoặc Co với lượng 60ppm hoặc ít hơn và/hoặc Zn với lượng 10ppm hoặc ít hơn.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch tách có nồng độ Ni^{2+} là 60 g/L hoặc cao hơn.

1 / 10

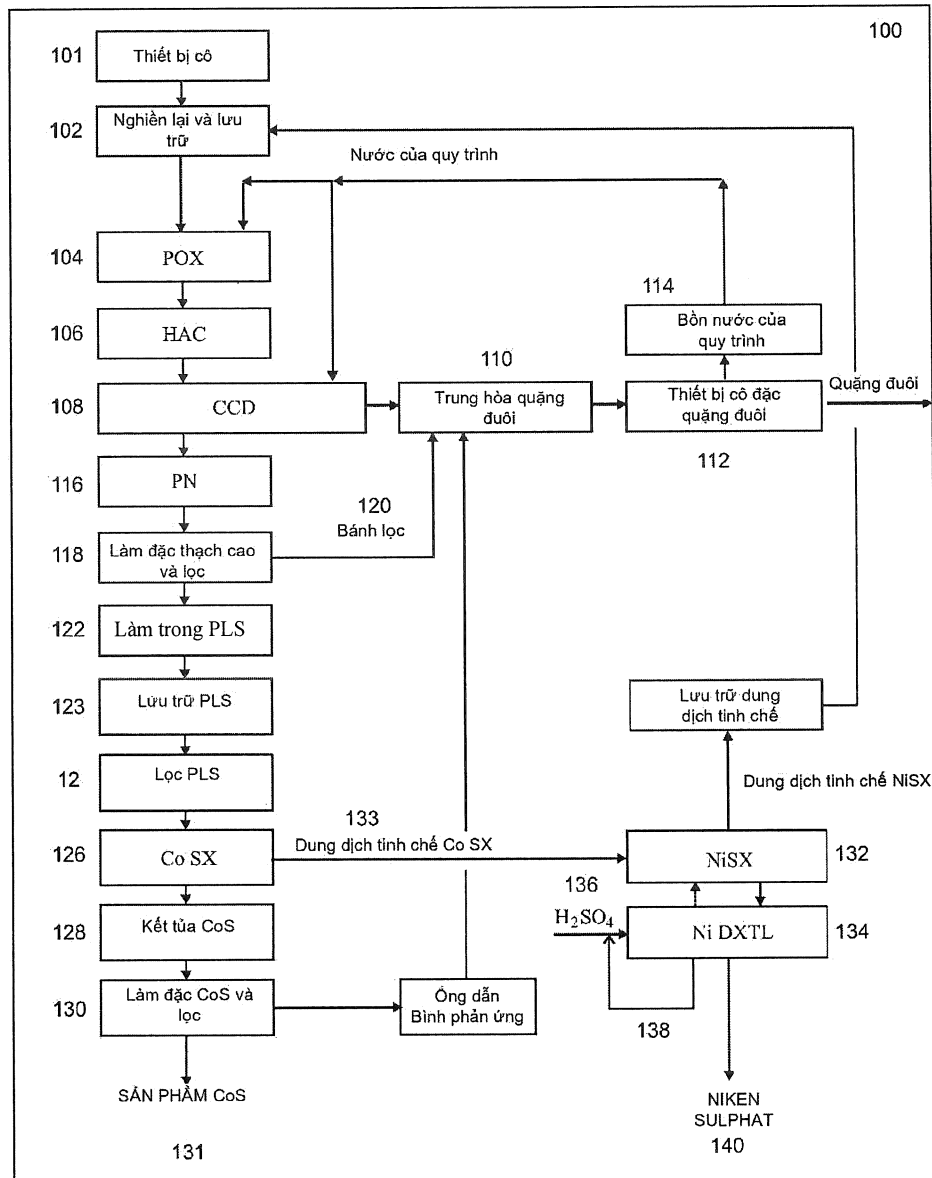


Fig.1

2 / 10



Fig.2

3 / 10

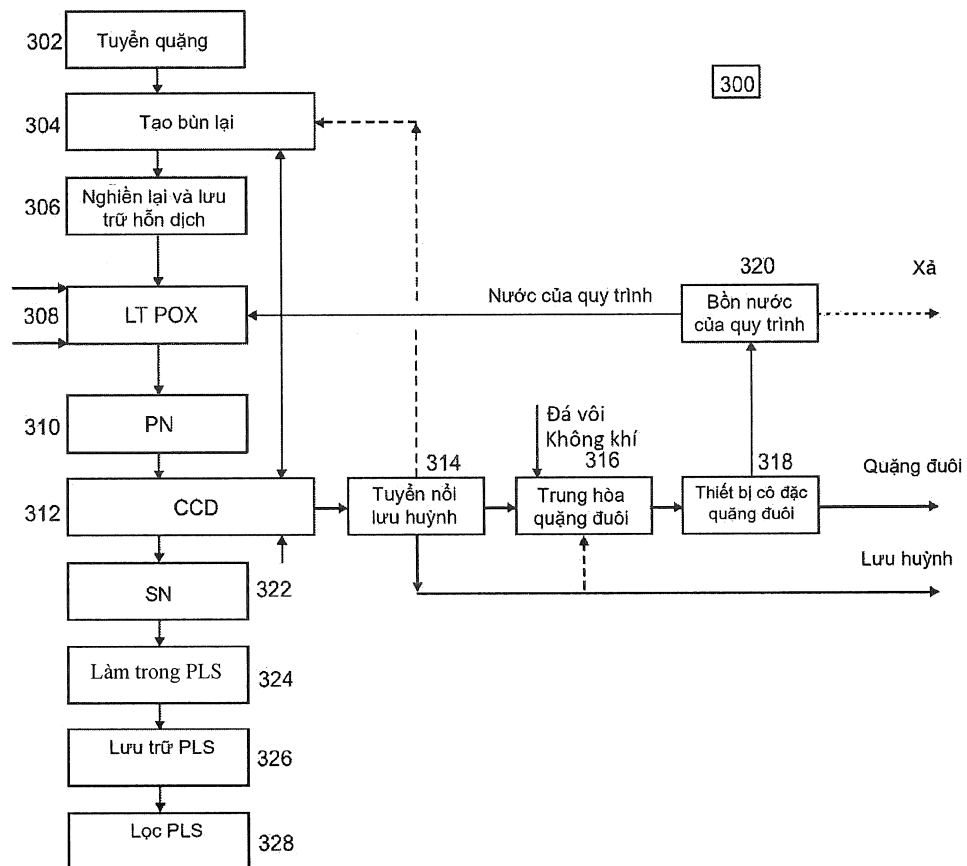


Fig.3

4 / 10

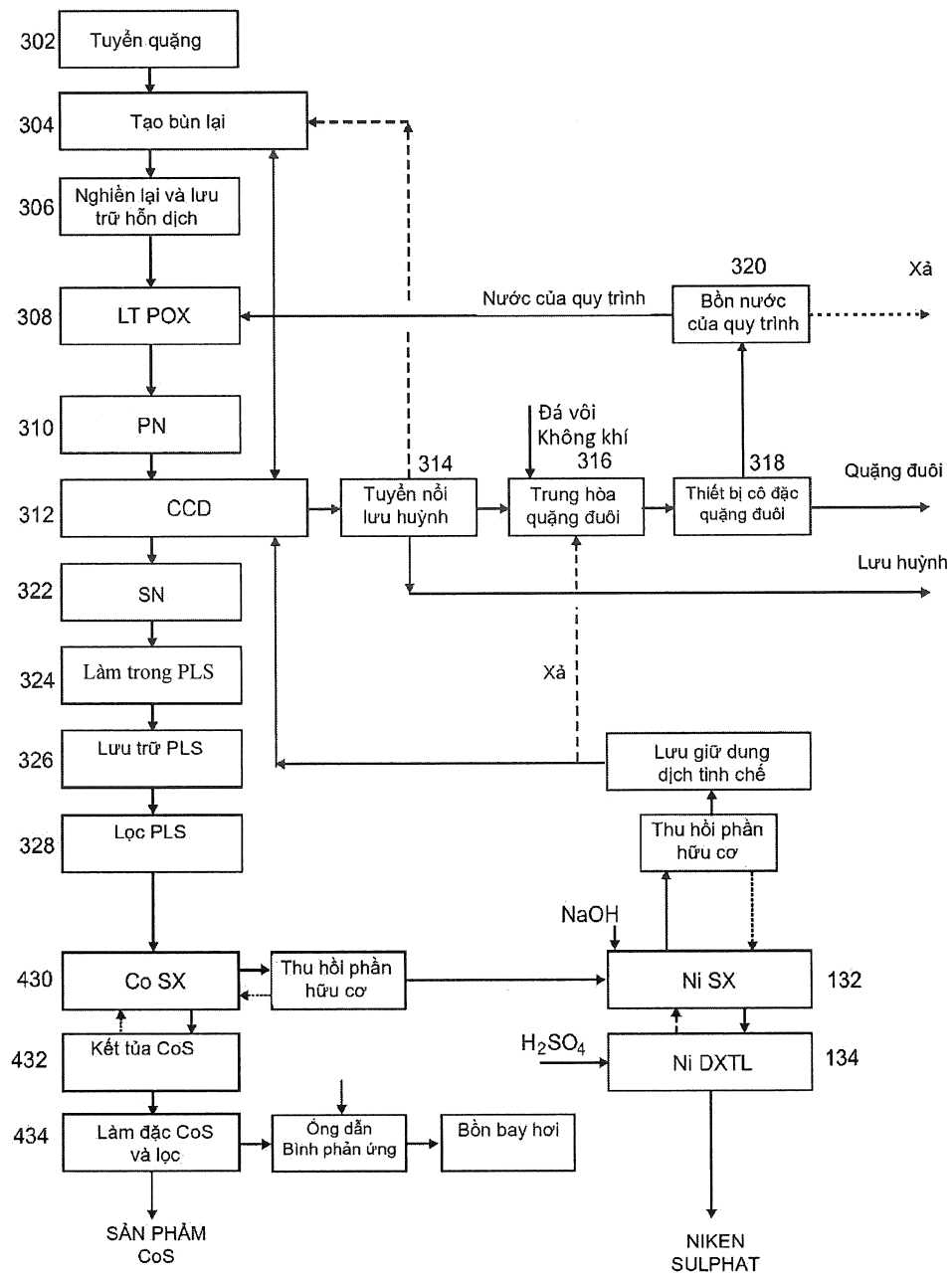


Fig.4

Chứng hấp niken trong công nghiệp khai khoáng
(Cỡ bọt = thể tích nổi chứng hấp riêng)

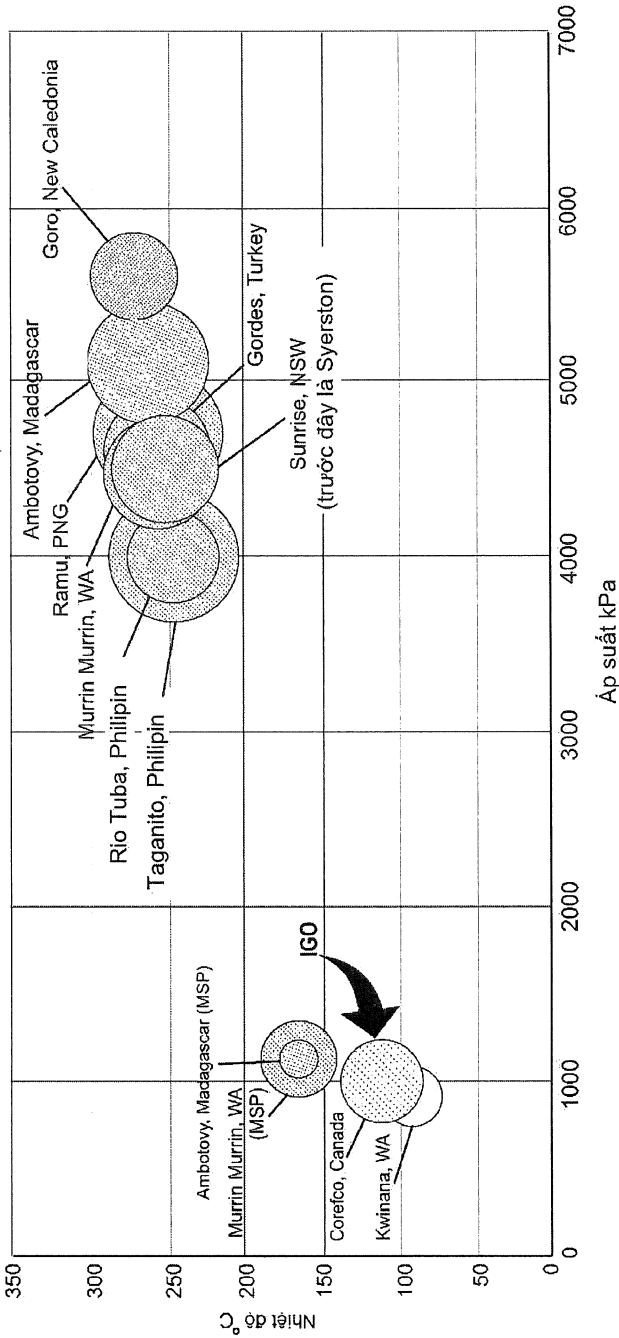


Fig.5

Profin chiết niken theo độ pH

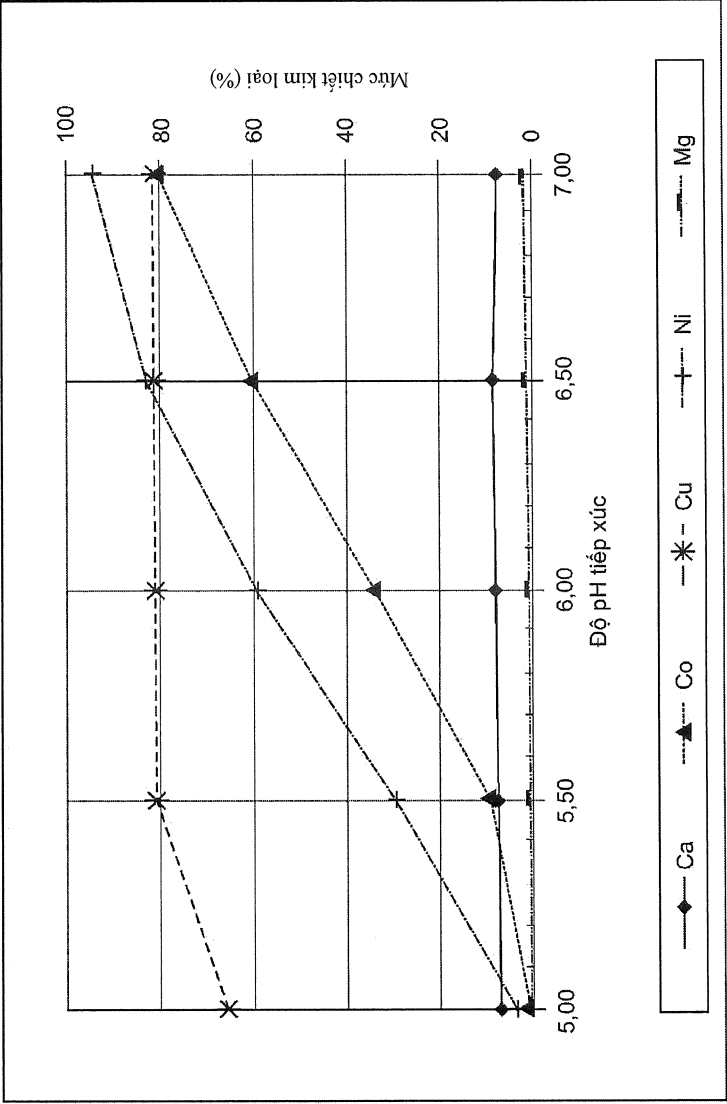


Fig.6

7 / 10

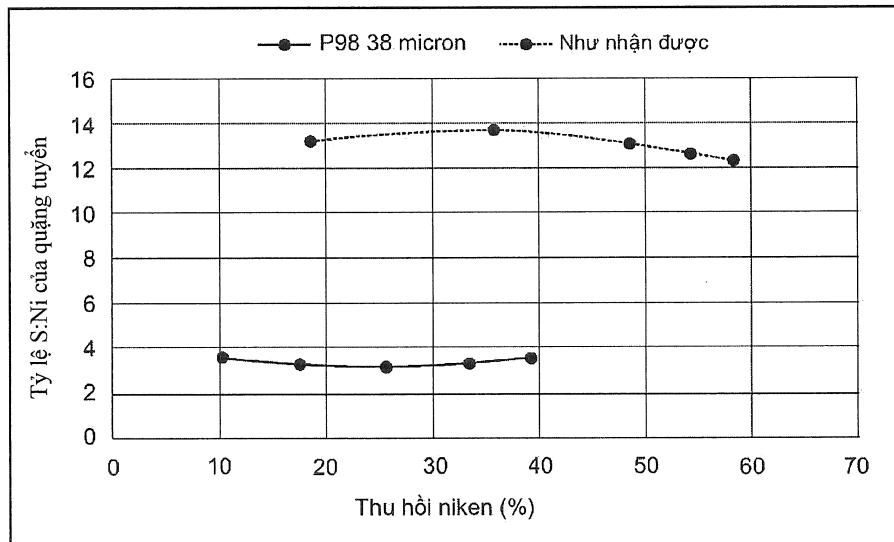


Fig.7a

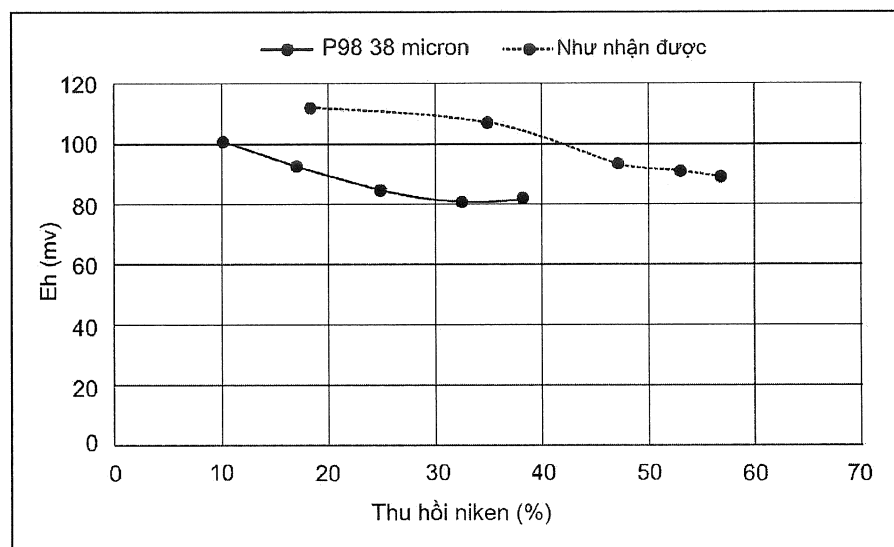


Fig.7b

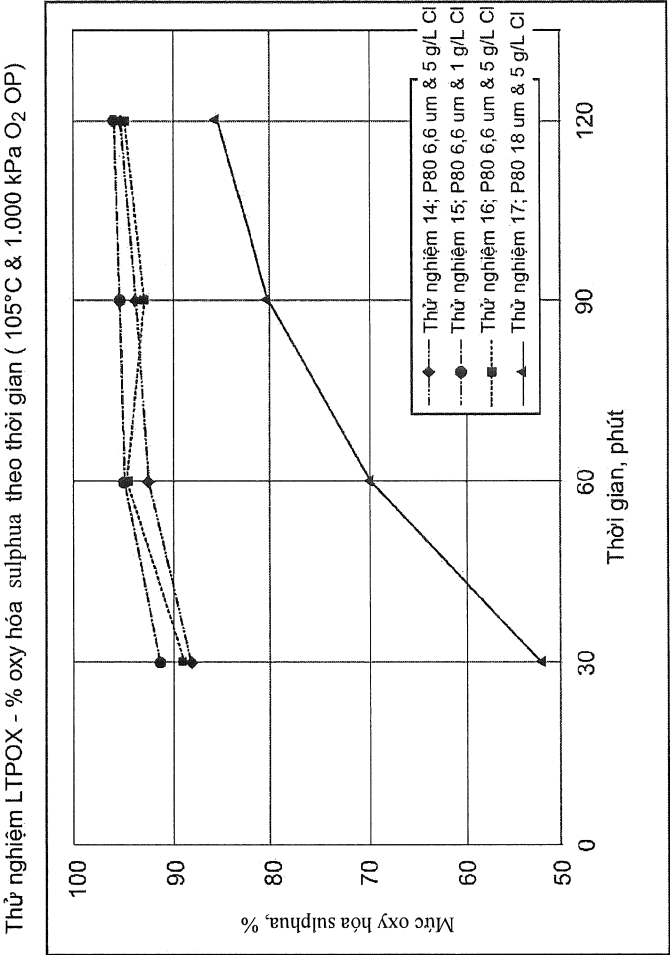


Fig.8a

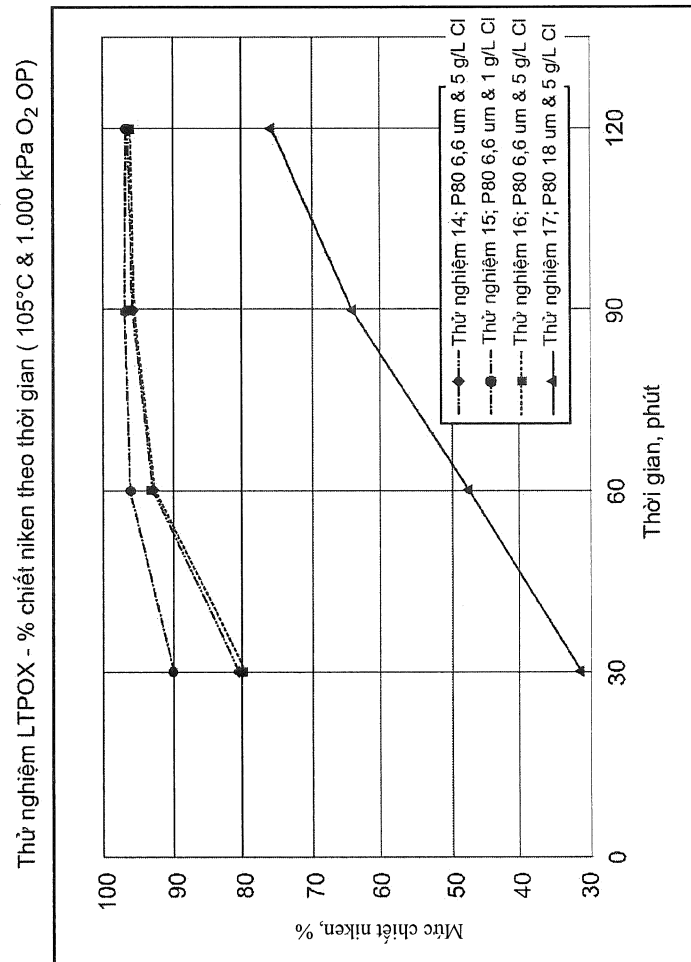


Fig.8b

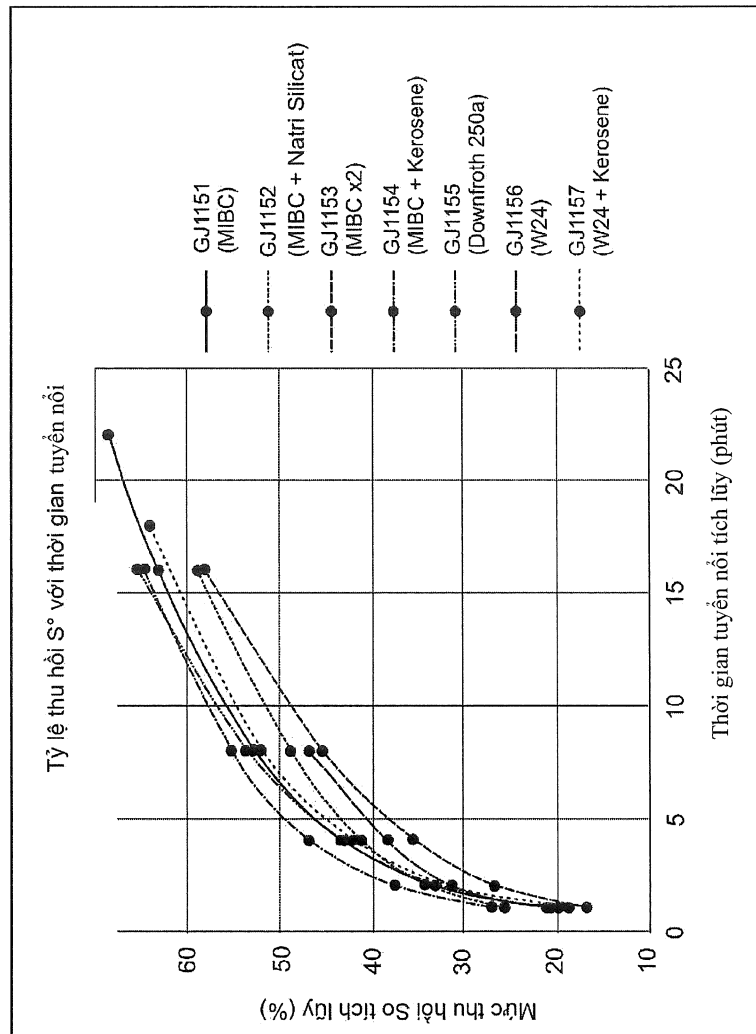


Fig.9