



(51) МПК
B01D 21/02 (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008142837/05, 20.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 20.03.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 31.03.2006 DE 102006015538.6

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2010 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 27.12.2011 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: EP 0031395 A2, 08.07.1981. RU 2104079 C1,
 10.02.1998. EP 1547977 A1, 29.06.2005. US
 4597869 A, 01.07.1986. EP 1637503 A1,
 22.03.2006. WO 2004/032260 A2, 15.04.2004.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 31.10.2008

(86) Заявка РСТ:
 EP 2007/052653 (20.03.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2007/113102 (11.10.2007)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
 поверенные Квашнин, Сапельников и
 партнеры", пат.пов. В.П. Квашнину, рег. № 4

(72) Автор(ы):

**ОЛЬБРИХ Армин (DE),
 МБЕЗЕ-МАРКТШЕФФЕЛЬ Юлиане (DE),
 ЯН Маттиас (DE),
 ЦЕРТАНИ Рюдигер (DE),
 МАЙКОВСКЕ Герд (DE),
 АЛЬБРЕХТ Свен (DE),
 МАЛЬКУС Штефан (DE),
 ШМОЛЛЬ Йозеф (DE),
 КРУФТ Михаэль (CA)**

(73) Патентообладатель(и):

Х.К. ШТАРК ГМБХ (DE)

(54) УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к устройству и способу получения соединений в результате выпадения из раствора в осадок твердых веществ. Устройство содержит реактор, оснащенный наклонным отстойником. Способ включает смешивание растворов исходных веществ в реакторе, осаждение соединений в реакционной зоне, частичное отделение маточного шелока от осажденного продукта в

наклонном отстойнике, отбор суспензии продукта, его фильтрование и сушку. Изобретение относится также к порошкообразному смешанному гидроксиду никель-кобальта с ВЕТ-поверхностью менее 20 м²/г и ударной плотностью больше 2,4 г/см³. Технический результат состоит в получении суспензии продукта осаждения, концентрация в которой выше стехиометрической концентрации. 4 н. и 25 з.п. ф-лы, 13 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01D 21/02 (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008142837/05, 20.03.2007**

(24) Effective date for property rights:
20.03.2007

Priority:

(30) Priority:
31.03.2006 DE 102006015538.6

(43) Application published: **10.05.2010 Bull. 13**

(45) Date of publication: **27.12.2011 Bull. 36**

(85) Commencement of national phase: **31.10.2008**

(86) PCT application:
EP 2007/052653 (20.03.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/113102 (11.10.2007)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.
Kvashninu, reg. № 4**

(72) Inventor(s):

**OL'BRIKh Armin (DE),
MEEZE-MARKTShEFFEL' Juliane (DE),
JaN Mattias (DE),
TsERTANI Rjudiger (DE),
MAJKOVSKJE Gerd (DE),
AL'BREKhT Sven (DE),
MAL'KUS Shtefan (DE),
ShMOLL' Jozef (DE),
KRUFTh Mikhaehl' (CA)**

(73) Proprietor(s):

Kh.K. ShTARK GMBKh (DE)

(54) DEVICE AND METHOD OF PRODUCING COMPOUNDS BY PRECIPITATION

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.
SUBSTANCE: invention relates to device and method of producing compounds by precipitation of solid substances. Proposed device comprises reactor provided with inclined settler. Proposed method comprises mixing initial substances in reactor, precipitation of compounds in reaction zone, partial separation of mother leach from precipitated product

in inclined settler, separation of product suspension, its filtration and drying. Invention covers also mixed powder of nickel-cobalt hydroxide with WET-surface of less than 20 m²/g and impact density exceeding 2.4 g/cm³.

EFFECT: suspension with concentration exceeding stoichiometric one.

29 cl, 13 dwg, 5 ex

Данное изобретение относится к устройству и способу получения соединений в результате осаждения из раствора в осадок твердых веществ, причем, физические и химические свойства образующихся при этом частиц твердого вещества легко подбираются и могут быть установлены независимо друг от друга и тем самым могут
5 быть получены продукты с регулируемыми свойствами, с большим пространственно-временным выходом.

Многие технически важные твердотельные соединения получают в результате осаждения из растворов, причем, в качестве растворителей имеют в виду воду,
10 органические растворители и/или их смеси. Это может происходить, например, при быстром охлаждении, неожиданном уменьшении растворимости соединения, подлежащего осаждению, в результате примешивания другого растворителя, в котором соединение хуже растворяется, или в результате химической реакции, при которой соединение, плохо растворимое в растворителе, вообще впервые образуется.
15 Твердая фаза, вновь образующаяся при осаждении в результате гомогенного образования зародышей кристаллизации, состоит из большого числа маленьких первичных кристалликов, которые в результате агломерации образуют вторичные частицы или присоединяются к уже присутствующим вторичным частицам.

К свойствам первичных и вторичных частиц предъявляют, как правило, четко определенные требования с целью достижения необходимых для применения свойств. Свойства первичных кристалликов и образованных из них агломератов естественно зависят от параметров процесса. Число параметров, относящихся к процессу, в зависимости от обстоятельств может быть относительно большим. К физико-
25 химическим параметрам процесса относятся, например, температура, концентрация растворов исходных веществ, концентрация избыточного осаждающего реагента в маточном щелоке, концентрация катализаторов, рН-значение, ионная сила и др. К важным, более относящимся к техническим параметрам установки для осуществления
30 способа относятся время пребывания, концентрация твердого вещества, механический перенос энергии, геометрия реактора, способ перемешивания с помощью мешалок различных типов или насосов. К основополагающим техническим заданиям способа относится естественно периодический или непрерывный характер работы. Непрерывные процессы осаждения создают возможность для равномерного
35 получения продукта. Понятно, что для параметров процесса существуют определенные области, в которых они могут быть установлены. Так исходные вещества в растворах исходных веществ обладают максимальной растворимостью, которая не может быть превышена. Из этого следует максимально возможная
40 концентрация твердого продукта в суспензии продукта. Однако эта концентрация может быть также ограничена пределом растворимости нейтральной соли, при случае образующейся в ходе процесса осаждения в маточном щелоке. С другой стороны, может появиться необходимость работы с концентрациями нейтральных солей, которые меньше естественных концентраций, вызванных концентрацией исходного
45 вещества. Часто возникает такая проблема, что установление параметров процесса, которые влияют на свойства первичных частиц, не являются оптимальными или даже контрпродуктивны для необходимых свойств вторичных частиц. Искусство состоит в подборе таких параметров процесса, которые приводят к разумному компромиссу
50 между свойствами первичных и вторичных частиц.

Таким образом, существует ряд дополнительных условий, которые затрудняют точное задание характеристик продукта. Кроме того, некоторые характеристики продукта, например удельная поверхность, пористость, ударная плотность, насыпная

плотность, распределение частиц по размерам, текучесть, размер кристаллов и т.д. не достижимы, хотя это в отсутствие возникающих ограничений часто оказывается возможным. Например, у некоторых оксидов металлов наблюдается, что удельная поверхность при существующих условиях реакции строго монотонно падает с ростом содержания твердого вещества, однако невозможно установить экстраполированное содержание твердого вещества для необходимой удельной поверхности, так как это содержание должно превысить естественно получающееся содержание твердого вещества.

В качестве примера можно привести используемые в современных батареях высокой производительности с многократной подзарядкой в качестве компонентов или исходных веществ чистые или смешанные гидроксиды переходных металлов, которые, как правило, получают при процессах осаждения. Так, например, гидроксид никеля, легированный кобальтом и цинком, является активным компонентом положительного электрода в никель-металл-гидридных, соответственно, никель-кадмиевых аккумуляторах (Z.Kristallogr., 220 (2005), 306-315). В случае известных никель-металл-гидридных батарей, например, используют в настоящее время электроды, полученные пенными технологиями, которые обуславливают применение положительного активного материала в форме сфероидальных частиц.

Сфероидальные частицы также применяются в становящихся все более важными многократно подзаряжаемых литий-ион/полимерных батареях. В течение длительного времени, главным образом исходя из экономических соображений, во всем мире делаются попытки заменить частично или полностью дорогой кобальт, который до сих пор содержится в литий-ион/полимерных батареях (в виде LiCoO_2). Для этой цели интенсивно исследуются среди других соединения металлов Ni, Mn и Al, такие как, например, $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ или $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$. Первая стадия здесь состоит в получении соответствующих сферических гидроксидных предшественных веществ, которые синтезируют посредством соосаждения, при необходимости в заключение покрывают слоем, чтобы затем посредством термической обработки с добавлением литиевого компонента превратить в конечный оксидный продукт.

В зависимости от типа батареи, изготовителя и применения аккумулятора в настоящее время применяют различные композиции материалов, а перед самым изготовителем сферических гидроксидов стоит задача по изготовлению большого числа продуктов с самыми различными характеристиками, которые сверх того обнаруживают очень тесные границы толерантности между собой в отношении химических и предпочтительно физических свойств. Очевидно, что эту проблему можно решить - для того чтобы вообще экономически целесообразно производить - не с помощью большого числа установок для получения, а с помощью одной легко изменяемой, регулируемой для каждой из характеристик (условий), но очень стабильно и определенно работающей установки и технологии. Как правило, в спецификациях точно указаны все существенные химические и естественно предпочтительно все физические свойства, такие как, например, распределение частиц по размерам, ударная плотность, удельная поверхность и микрокристаллическая структура (размеры кристаллов). Все эти свойства вещества зависят от целого ряда параметров (таких как, например, концентрация исходного вещества, нейтральной соли и твердого вещества, время нахождения в реакторе, температура, внесение энергии и т.д.), а эти естественно влияют не обязательно в том же смысле на заданные свойства продукта. Поэтому возможность реализации определенных комбинаций свойств, например, гидроксидных исходных веществ, по возможности в только одной,

универсально регулируемой системе установки является очень большим вызовом - и это при условии необходимой экономической эффективности.

Правда, исходя из физических причин, невозможно одновременно максимизировать пористость и ударную плотность сфероидального материала, так как требования к двум этим величинам противоречат друг другу. Однако существует ряд зависимостей между отдельными свойствами продукта, которые могут сдвигаться в определенных границах. Искусство состоит в нахождении различных комбинаций параметров установки и осуществлении с практически одной технологией установки хотя бы частично независимого задания физических продуктных характеристик исходных гидроксидных веществ, важных для изготовления батарей.

В JP Hei 4-68249 описано непрерывное получение сферических гидроксидов никеля. При этом в обогреваемый реактор с мешалкой и перетоком непрерывно подают раствор соли никеля, щелочь и добавляют водный раствор аммиака. По истечении 10-30 часов достигается стационарное состояние в реакторной системе, после чего можно непрерывно выводить из реактора продукт с постоянным качеством. Среднее время нахождения в реакторе составляет от 0,5 до 5 часов. При осуществлении этого способа концентрация твердого вещества в суспензии и концентрация нейтральной соли в маточном щелоке принудительно связаны через стехиометрию реакции осаждения. Кроме того, зависящая от температуры граница растворимости образующейся нейтральной соли определяет максимально достигаемую концентрацию твердого вещества в суспензии. Достижение концентрации твердого вещества в суспензии, которая независима от концентрации нейтральной соли или очень высока, например, во много раз больше, естественно невозможно способом согласно JP Hei 4-68249.

В EP 0658514 B1 опубликованы сведения о непрерывном осаждении гидроксидов металлов при разложении аминоккомплексов в присутствии щелочей в реакторе с впрыскиваемой струей. В этом реакторе исходные вещества, в отличие от реактора с мешалкой, выходящие струей из форсунки, перемешиваются с реакционной средой. Описанные в JP Hei 4-68249 ограничения относительно повышения концентрации исходного вещества в суспензии также действуют в способе, описанном в EP 0658514 B1.

В US 2003/0054252 A1 описаны активные материалы для литиевых батарей, а также их получение. Для осаждения веществ-предшественников рекомендована для использования установка с периодической работой, в которой происходит наружная циркуляция прозрачного маточного щелока, откачиваемого из верхней области реактора и вводимого сбоку в трубку осаждения, через которую он снизу устремляется обратно в реактор. В результате такого направления потока вверх создаются препятствия тому, чтобы слишком маленькие частицы достигали через трубку осаждения сосуд-приемник для готового продукта. В этом сосуде-приемнике могут осаждаться только такие частицы, которые достигли определенных минимальных размеров. Способ получения веществ-предшественников в результате осаждения, описанный в US 2003/0054252 A1, не позволяет независимую один от другого установку параметров процесса. Непосредственное вмешательство в развитие распределения частиц по размерам в результате дефинированного выноса фракции мелких частиц из суспензии невозможно осуществить этим способом.

В связи с этим задача данного изобретения состоит в том, чтобы создать устройство и способ, с помощью которых можно интервалы значений отдельных параметров (например, концентрация исходных веществ, содержание твердого вещества в суспензии, концентрация соли в маточном щелоке) устанавливать

независимо один от другого и тем самым в результате расширения существующих и создания новых степеней свободы получить максимальную гибкость способа получения твердых веществ при осаждении из растворов. Задача данного изобретения состоит также в создании устройства и способа, которые дают возможность 5 контролируемому вмешательству в осуществление распределения частиц по размерам во время процесса осаждения. Другая задача данного изобретения состоит в создании устройства и способа, которые позволяют многократно увеличить концентрацию твердых веществ по сравнению с максимально достижимыми согласно уровню 10 техники.

Эти задачи решаются с помощью конструкции устройства, включающего реактор с интегрированным наклонным отстойником, в дальнейшем называемым «интегрированная система реактор-отстойник» (ИСРО=IRKS), представленного на 15 фиг.1-3, и применения ИСРО в качестве центральной единицы в соединении с другими аппаратами (например, фильтры, емкости, насосы и т.д.) в ходе процесса, при котором после осаждения соединений с образованием суспензии продукта, состоящей из продукта и маточного щелока, через наклонный отстойник отсасывают маточный щелок и частицы продукта таким образом, что оказывается возможным 20 контролируемое воздействие на распределение частиц по размерам и многократное увеличение концентрации твердых частиц.

Предметом данного изобретения является, таким образом, интегрированная система реактор-отстойник (ИСРО). Реактор может представлять собой установку цилиндрической формы, см. фиг.4 и 5 (б), или параллелепipedальной формы, см. фиг.1- 3 (1), с плоско, волнообразно или конически выполненным дном. В дне реактора 25 может быть предусмотрено отверстие, через которое при необходимости суспензия может быть откачана с помощью насоса и снова перекачана в реактор, см. фиг.4 и 5 (14). Для получения гомогенного продукта осаждения является важным, чтобы исходные продукты были хорошо перемешаны при поступлении в реактор. Этот тип 30 реакторов может также эксплуатироваться как реактор с мешалкой, см. фиг.1-3. В этом случае обычно используют дисковые мешалки, мешалки с наклонными лопастями, INTERMIG-мешалки или другие мешалки, специально приспособленные к этим проблемам перемешивания. Выбор, установка и подбор размеров подходящих 35 мешалок описаны, например, в книге Zlokarnik, Rührtechnik, Theorie und Praxis, Springer-Verlag, 1999. Устройство реактора с мешалкой определяющим образом влияет на размеры частиц, распределение частиц по размерам, а также поведение частиц при осаждении в реакторе.

Процессы осаждения в установках ИСРО согласно данному изобретению в 40 зависимости от продукта можно осуществлять как при комнатной температуре, так и при более низкой или более высокой температуре. Температура во время процесса осаждения на установках ИСРО согласно данному изобретению в связи с этим может быть от -20°C до 100°C . Предпочтительно процессы осаждения проводят при 45 температуре от 20°C до 90°C , более предпочтительно при температуре от 30°C до 70°C . Особенно хорошие результаты получаются, например, когда вещества-предшественники для изготовления батарей, такие как оксиды никеля, гидроксиды никеля, смешанные Ni,Co-оксиды, соответственно, смешанные Ni,Co-гидроксиды 50 получают при температуре в интервале от 30°C до 70°C . Температура процесса устанавливается и регулируется, если это необходимо, с помощью теплообменника нагреванием, соответственно, охлаждением, см. фиг.10 и фиг.11 (4). В том случае, когда работают с внешней циркуляцией, теплообменник может быть установлен и на

ней, см. фиг.12 (3).

Наклонный отстойник может находиться в любом месте реактора, например, может быть установлен сверху над реактором, см. фиг.3 (4) и фиг.4 (7). Чтобы уменьшить высоту сооружения, наклонный отстойник можно предпочтительно 5 устанавливать внизу реактора, см. фиг.1 и фиг.2 (4), и фиг.5 (7). Установки ИСРО применяют для осаждения химических соединений из растворов. В наклонном отстойнике маточный щелок вместе с дефинированной фракцией мелких частиц твердого вещества отделяют от суспензии продукта. Эту мутную жидкость, 10 содержащую несколько г/л твердого вещества в большинстве случаев возвращают в реактор и снова объединяют с суспензией продукта. В результате отбирания части этой мутной жидкости из суспензии продукта забирается доля более мелких частиц и распределение частиц по размерам сдвигается к более высоким D_{50} -значениям. Другая задача наклонного отстойника состоит в том, чтобы получить предварительно 15 осветленную жидкость, содержащую только малое количество твердого вещества, из которой простым способом в результате фильтрования может быть отделен прозрачный маточный щелок.

Для того чтобы увеличить отделительную мощность наклонного отстойника, 20 можно встроить одну или несколько пластин, см. фиг.1 (3), фиг.3 (3), фиг.4 (8) и фиг.5 (8), по которым частицы твердого вещества, после того как они в результате седиментации достигли поверхности пластин, скользят обратно вниз в гомогенно перемешанную суспензию. Пластины установлены в наклонном отстойнике плоскопараллельно поверхности его дна. Пластины представляют собой плоские 25 плиты, которые могут быть изготовлены из пластмассы, стекла, дерева, металла или керамики. Толщина пластин в зависимости от материала и продукта может составлять до 10 см. Предпочтительно применяют пластины толщиной от 0,5 до 5 см, более предпочтительно от 0,5 до 1,5 см. Пластины жестко встроены в наклонный отстойник. 30 Они могут быть также съемными, см. фиг.6 (21) и фиг.7 (26). В этом случае они вдвигаются по системе шин, установленных на внутренних сторонах наклонного отстойника, см. фиг.7 (25), или по врезанным во внутренние стороны пазам, см. фиг.6 (22). Система шин может быть изготовлена с возможностью регулировки высоты, в результате чего наклонный отстойник приобретает большую гибкость в смысле 35 выбора расстояния между пластинами. Наклонный отстойник может иметь цилиндрическую форму с круглым сечением и параллелепипедальную форму с прямоугольным сечением, см. фиг.6 (20) и фиг.7 (24). Для того чтобы наклонный отстойник функционировал без закупорки в результате обратного соскальзывания 40 частиц, угол наклона наклонного отстойника по отношению к горизонтали составляет от 20 до 85°, предпочтительно от 40 до 70°, еще более предпочтительно от 50 до 60°. Наклонный отстойник может также быть подвижно присоединен к реактору. При таком исполнении угол можно варьировать в ходе процесса.

В предпочтительном варианте изобретения наклонный отстойник у входа внутри 45 реактора имеет плиту, см. фиг.2 (5) и фиг.5 (9), которая расположена плоскопараллельно плоскости входного отверстия наклонного отстойника. Эта плита препятствует закупорке наклонного отстойника в области входа высококонцентрированной суспензией.

Для лучшего понимания механизма функционирования установки ИСРО согласно 50 данному изобретению ниже приведено детальное пояснение на основе фиг.8. Частицы твердого вещества (30) опускаются вниз в наклонном отстойнике фиг.8 с определенной скоростью, зависящей от их форм и размеров. Если принять во

внимание, например, стоксовское трение, то скорость осаждения, вызванная эффективной силой тяжести, пропорциональна в случае шарообразных частиц квадрату диаметра частиц. На эту скорость накладывается направленный вверх компонент скорости ламинарного потока жидкости в наклонном отстойнике. Все
5 твердые частицы жидкости, у которых вклад скорости осаждения меньше или равен направленному вверх компоненту скорости потока жидкости, не смогут опуститься на поверхность пластины (31) или на поверхность дна наклонного отстойника и затем выносятся вместе с перетекающей жидкостью из наклонного отстойника.

10 В том случае, когда вклад скорости осаждения частиц больше направленного вверх компонента скорости потока жидкости, имеет место движение частиц вниз с постоянной скоростью опускания. Будет ли такая частица вынесена через переток или нет из наклонного отстойника зависит при постоянной скорости потока жидкости от вертикального расстояния частицы от пластины при входе в наклонный отстойник, а
15 также от длины и угла наклона наклонного отстойника. Легко понять, что существует критический радиус частиц r_0 , относительно которого можно сказать, что все частицы с r больше r_0 полностью задерживаются в наклонном отстойнике. Прямая линия (32) на фиг.8 показывает траекторию частицы с граничным радиусом r_0 . Траектории всех
20 частиц, радиус которых больше, обнаруживают меньший угол по отношению к горизонтали и поэтому они надежно попадают на пластины или на донную плиту. Это означает, что они задерживаются. Подбором условий в наклонном отстойнике, в частности, скорости потока жидкости, можно, таким образом, установить верхнюю
25 границу диаметра частиц для мелких частиц, которые покидают наклонный отстойник через верхний перелив.

Все время, пока перетекающая жидкость из наклонного отстойника через приемник потока обратно перетекает в реактор с мешалкой, в общей системе ничего не
30 меняется. Если же с помощью насоса сделать отбор части жидкости, замутненной мелкими частицами твердого вещества, из приемника потока, то определенная доля мелких частиц выводится из обращения и тем самым можно воздействовать на распределение частиц по размерам. Это создает новые возможности вариации
управления процессами осаждения, в результате которых на размеры частиц, а также на распределение частиц по размерам можно воздействовать независимо от других
35 параметров установки.

В результате описанного отбора части мутного потока концентрация твердого вещества в котором на входе приемника потока типично составляет от 0,5 до 5% концентрации твердого вещества в реакторе, естественно также одновременно
40 повышается концентрация твердого вещества в суспензии реактора, так как одновременно с целенаправленным отбором доли мелких частиц отбирается сверхпропорциональное количество маточного щелока. Как правило, это является желательным и нежелательно только в том случае, когда концентрацию твердого
45 вещества в реакторе нужно поддерживать на низком уровне, а в результате регулирования других потоков веществ не удается полностью противостоять повышению концентрации твердого вещества. В зависимости от количества и спецификации эта доля с мелкими частицами в заключение может снова
примешиваться к суспензии продукта. Определяющим является разделение в системе
50 реактор-отстойник.

В этом случае рекомендуется маточный щелок отбирать из приемника потока через фильтрующий элемент, см. фиг.10 (16), и остаток напрямую перекачивать обратно в реактор для того, чтобы увеличить концентрацию мутной жидкости. При вынесении

того же самого количества мелких зерен отсасывается меньше маточного щелока. В качестве мелких зерен в этом случае обозначают такие частицы, размеры которых не превышают 30% D_{50} -значения распределения частиц по размерам. Может оказаться предпочтительным отбор из приемника потока в систему только маточного щелока через фильтрующий элемент. Это позволяет, во-первых, многократно повысить стехиометрическое содержание твердого вещества в реакторе и, во-вторых, разорвать связь между концентрацией нейтральной соли, при необходимости образующейся в результате реакции осаждения, и концентрацией твердого вещества.

Концентрационное отношение твердого вещества и соли в реакторе можно в результате возможности отбора маточного щелока, например, увеличить не только в связи с увеличением концентрации твердого вещества при постоянной концентрации соли, но и в связи с тем, что при постоянной концентрации твердого вещества в реактор подают растворитель, не содержащий соли, и одновременно через фильтрующий элемент из системы отбирают эквивалентное количество маточного щелока.

Достижение дополнительных степеней свободы при одновременном возрастании гибкости установки ИСРО согласно данному изобретению пояснено более подробно ниже на примере обоих параметров концентрации соли и содержания твердого вещества для общей реакции $AХ+ВУ=>AУ_{\text{твердое}}+ВХ_{\text{раствор}}$. АХ и ВУ означают исходные вещества в растворах исходных веществ и ВХ означает растворенную в маточном щелоке соль. АУ означает нерастворимое твердое вещество, выпадающий в осадок продукт.

На фиг.9 схематически показано расширение существующих и создание новых степеней свободы для приведенной выше реакции. На схеме означают:

(40) - техническая граница,

(44) - химическая граница,

(41, 43) - граница экономичности.

На фиг.9 жирно выделенный отрезок (1-2) показывает интервал, который согласно уровню техники соответствует возможности вариации обоих параметров процесса, а именно: концентрации нейтральной соли в маточном щелоке и концентрации твердого вещества в суспензии. Сверху эта прямая ограничена растворимостью соли ВХ, снизу ограничена границей экономичности для минимального содержания твердого вещества. Таким образом, в связи со стехиометрией реакции согласно уровню техники существует одномерное пространство, ограничивающее оба эти параметра. С помощью установки ИСРО согласно данному изобретению и способа согласно данному изобретению эта одномерная область расширяется до двумерной области (42), учитывая, что максимальная концентрация твердого вещества возрастает во много раз и одновременно может быть значительно уменьшена концентрация соли и могут быть составлены многие комбинации из теперь уже расширенных областей значений концентрации твердого вещества и концентрации нейтральной соли.

Приобретенная в результате этого гибкость ведения процесса очевидна. Вертикальное перемещение по диаграмме вверх соответствует отбору маточного щелока и приводит к соответствующему повышению концентрации твердого вещества. Горизонтальному перемещению по диаграмме влево соответствует введение дополнительного растворителя с одновременным отбором соответствующего количества маточного щелока.

Установка ИСРО согласно данному изобретению может эксплуатироваться как в открытом, так и в закрытом режиме. Закрытая система представляет, например,

струйный реактор, приведенный на фиг.4 и фиг.5 (6) и на фиг.12 (1). В случае этого реактора наклонный отстойник может быть установлен как в верхней части реактора, см. фиг.4 (7), так и в нижней части реактора, см. фиг.5 (7). Исходные вещества в этом случае вводятся в реакционную зону реактора через одну или несколько форсунок, а в реакционной зоне исходные вещества подвергаются интенсивному перемешиванию, соответственно гомогенизации, см. фиг.12 (2) и фиг.4 и фиг.5 (11). Установку ИСРО согласно данному изобретению можно применять для осаждения, которое проводят периодически. Однако предпочтительно она применяется для процессов осаждения, осуществляемых непрерывно.

Далее изобретение относится к способу получения соединений в результате осаждения, при котором отдельные параметры процесса (например, концентрация исходных веществ, содержание твердого вещества в суспензии, концентрация соли в маточном щелоке) во время осаждения могут устанавливаться независимо один от другого и таким образом становится возможным контролируемое вмешательство в осуществление распределения частиц по размерам во время процесса осаждения и как результат - создание продуктов с заданными размерами частиц с определенными физическими свойствами, особенно экономично и с очень высоким пространственно-временным выходом. В связи с этим предметом изобретения является способ получения соединений путем осаждения, состоящий из следующих стадий:

- приготовления, как минимум, одного первого и одного второго раствора исходных веществ,
- соединения вместе, как минимум, одного первого и одного второго раствора исходных веществ в реакторе согласно 1 пункту формулы изобретения,
- создания гомогенной, перемешанной реакционной зоны в реакторе,
- осаждения соединений в реакционной зоне с созданием суспензии продукта, состоящей из нерастворимого продукта и маточного щелока,
- частичного отделения маточного щелока от осажденного продукта в наклонном отстойнике,
- получения суспензии продукта осаждения, концентрация в которой выше стехиометрической концентрации,
- отбора суспензии продукта из реактора, фильтрования, промывания и сушки продукта осаждения.

В способе согласно данному изобретению растворы исходных веществ вводят в реактор с помощью системы насосов. В том случае, когда имеют в виду установку ИСРО согласно данному изобретению с реактором с мешалкой, исходные вещества перемешивают, используя мешалку. В случае, когда установка ИСРО выполнена в виде струйного реактора, перемешивание исходных веществ осуществляется струей, вырывающейся из форсунки, см. фиг.12 (2). Для осуществления лучшего перемешивания можно дополнительно вводить в реактор воздух или инертный газ. Для достижения более однородного качества продукта необходимо, чтобы исходные продукты были гомогенно перемешаны в реакционной зоне реактора. Уже во время перемешивания, соответственно, гомогенизации исходных веществ начинается реакция осаждения, при которой образуется продукт и маточный щелок. Суспензию продукта обогащают в нижней части реактора до необходимой концентрации. Для достижения направленного обогащения суспензии продукта в способе согласно данному изобретению маточный раствор частично отсасывают через наклонный отстойник, см. фиг.10 (5). Предпочтительно частичный отбор маточного щелока проводят с помощью насоса в месте перелива наклонного отстойника. Содержание твердого

вещества в переливающейся жидкости составляет до 50%, предпочтительно до 30%, более предпочтительно до 15% и еще более предпочтительно до 5% от его содержания в суспензии продукта. Важную роль в развитии распределения частиц по размерам во время процесса осаждения играет максимальный размер частиц в переливе. Частицы в переливе обозначаются как мелкие зерна. Максимальный размер частиц в переливе может составлять до 50%, предпочтительно до 40%, более предпочтительно до 30% от D_{50} -значения распределения частиц по размерам.

В способе согласно данному изобретению может достигаться концентрация суспензии, содержащей продукт осаждения, многократно превышающая стехиометрически возможную концентрацию продукта осаждения. Эта концентрация может быть в 20 раз больше стехиометрического значения. Для достижения особенно высокой концентрации продукта в суспензии необходим отбор по частям большого количества маточного щелока. Можно по частям отбирать даже до 95% маточного щелока. Количество отбираемой по частям маточной щелочи зависит от выбранных параметров процесса, таких как концентрация исходных веществ, концентрация соли маточного щелока, а также концентрация твердых веществ в суспензии.

Способ согласно данному изобретению схематически представлен на фиг.10 и для лучшего понимания пояснен ниже.

В реактор с мешалкой (1), оснащенный мешалкой (2) с регулируемым числом оборотов, теплообменником (3), при необходимости насосом (4) и наклонным отстойником (5), который содержит переставляемую по высоте плиту (25), плоскопараллельную его входному отверстию, непрерывно с помощью дозирующих насосов (6) - (8) вводят растворы исходных веществ, при необходимости растворы катализаторов, а также растворители в гомогенно перемешанную реакционную зону интегрированной системы реактор-отстойник (ИСПО) согласно данному изобретению. Образующаяся суспензия продукта с помощью насоса (10) отбирается через регулирование наполнения или вытекает через свободный перелив (11). При получении крупных частиц может оказаться целесообразным включение в действие циркуляционного насоса (4), во избежание опасности седиментации.

Насос (12) в зависимости от высоты наклонного отстойника (5) при необходимости в самоотсасывающем исполнении, подает часть этой жидкости с очень низкой концентрацией мелких зерен в приемник (13), оснащенный мешалкой (14), и после этого жидкость из свободного перелива (15) может перетекать обратно в реактор (1). В зависимости от объемного потока и размеров наклонного отстойника существует предел отделения по размерам частиц, так что только частицы, размеры которых меньше этого предела, подаются в циркуляционный приемник (13). До тех пор, пока весь поток мутной жидкости, отбираемый насосом (12) перетекает через свободный перелив (15) обратно, естественно, что в реакторе (1) ничего не меняется. Изменения происходят только тогда, когда маточный щелок или частицы твердого вещества выводят из системы. Ниже описан отбор маточного щелока.

Через фильтрующий элемент (16), например через фильтровальный шланг, используемый для фильтрации поперечного потока, насос (17) отсасывает из приемника (13) прозрачный маточный щелок и подает его во второй циркуляционный приемник (18). Из этого приемника насос (21) подает непрерывно или через определенные промежутки времени пробы раствора для - предпочтительно автоматического - анализа маточного щелока. Непрерывный контроль, например, через измерение и контроль рН-значений с помощью зонда (20) можно осуществлять и непосредственно в содержащем прозрачный маточный щелок циркуляционном

приемнике (18). Установка ИСРО согласно данному изобретению позволяет таким образом контролировать простым образом состав маточного щелока во все время осаждения, что конечно очень затруднительно в случае суспензии с высоким содержанием твердых частиц. В том случае, когда из циркуляционного приемника (18) отбирают насосом (22) маточный щелок из системы, концентрацию твердых веществ в реакторе (1) можно установить независимо от концентрации исходных веществ. Таким образом, происходит также разрыв зависимости между концентрацией твердых веществ в суспензии и концентрацией солей в маточном щелоке, образующихся при многих реакциях осаждения в качестве побочных продуктов.

Естественную концентрацию твердого вещества можно многократно увеличить, а достижимые при этом пространственно-временные выходы обычными способами не реализуемы или только с большим трудом реализуемы. Прямой отбор маточного щелока при фильтровании поперечно потоку, которое включают, например, в кругообороте между насосом (4) и реактором (1), не практикуется в связи с тем, что в результате высоких концентраций твердого вещества со временем может наступить закупорка, что очень вероятно.

В том случае, когда осаждают $BaSO_4$ из раствора $Ba(OH)_2$ и серной кислоты, в качестве побочного продукта образуется вода и разрывание зависимости между параметрами снижается до таких параметров процесса, как концентрация Ba и N_2SO_4 в растворах исходных веществ и концентрация $BaSO_4$ в суспензии продукта. При осаждении гидроксида никеля, например, при взаимодействии раствора сульфата никеля и натронного щелока образуется сульфат натрия в качестве побочного продукта. Содержание твердого вещества в суспензии и концентрация соли в этом случае могут устанавливаться независимо друг от друга. Повышение содержания твердого вещества описано выше. В том случае, когда необходимо также установить концентрацию соли независимо от концентраций исходных веществ, можно с помощью насоса (9) подать воду в систему, а с помощью насоса (22) удалить соответствующее количество маточного щелока, так что, например, заданная концентрация твердого вещества сохранится.

Существенный признак способа согласно данному изобретению, а также установки с интегрированной системой реактора и отстойника ИСРО состоит также в том, что, отбирая часть мутного потока из системы с помощью насоса (23), из реакционной системы выводят определенную долю мелких зерен и таким образом напрямую влияют на развитие распределения частиц по размерам в продукте. Кроме того, выше уже указано, что в циркуляционном приемнике (13) существует верхний предел размера зерен для частиц твердого вещества, который определяется размерами наклонного отстойника (5) и объемом циркуляции насоса (12). Мешалка (14) обеспечивает гомогенное распределение мелких частиц в жидкости. Это создает возможность для строго определенного отбора фракции мелких зерен из общей системы и тем самым из реактора (1). Как правило, фракция мелких зерен составляет только несколько процентов от общей массы, однако их доля решающим образом влияет на ход распределения зерен по размерам в твердом веществе, продуцируемом в реакторе. Прямое вмешательство в механизм роста частиц в ходе реакции осаждения в случае обычных способов согласно уровню техники невозможно и здесь реализуется впервые. Вытекающие из этого возможности многогранны. Это не только контролируемый сдвиг D_{50} -величины распределения частиц по размерам, но также создает возможность задания ширины распределения. У процесса появляется, таким образом, в результате появления этой новой степени свободы лучшая возможность

управления, в частности, могут быть получены сферические частицы с более высоким средним размером зерен, по сравнению с теми, которые были возможны ранее при реакционных условиях.

5 Способ согласно данному изобретению, схематически представленный на фиг.11, отличается от описанного выше способа, представленного на фиг.10, тем, что здесь используется интегрированная система реактор-отстойник с наклонным отстойником, который установлен на реакторе сверху. На фиг.12 представлен способ согласно
10 данному изобретению, при котором реакцию осаждения проводят в замкнутой установке ИСРО (1), которая выполнена как струйный реактор.

Используя установку ИСРО и способ согласно данному изобретению, можно получать различные химические соединения, на физические свойства которых, такие как размеры зерен, распределение зерен по размерам, насыпная плотность, ударная
15 плотность, форма частиц и др., можно воздействовать целенаправленно, так что в конце процесса получают продукты с заданными свойствами. Такого рода соединениями являются, например, карбонаты или основные карбонаты кобальта, никеля или цинка, к которым могут быть добавлены различные легирующие элементы. Способ согласно данному изобретению также пригоден для получения
20 оксидов цинка, оксидов меди или оксидов серебра. Далее установка ИСРО и способ согласно данному изобретению хорошо подходят для получения оксидов тантала, оксидов ниобия, танталатов и ниобатов, диоксида титана, диоксида циркония и диоксида гафния, причем, оксиды могут быть легированы металлами с другой степенью валентности, такими как редкоземельные металлы, например иттрий,
25 иттербий или скандий. Димолибдаты аммония, гептамолибдаты аммония, димолибдаты, гептамолибдаты, паравольфраматы, паравольфрамат аммония, сфероидальные вольфрамовая кислота и молибденовая кислота могут быть также предпочтительно получены способом согласно данному изобретению.

30 Оксиды редкоземельных металлов могут быть также получены. Установка ИСРО и способ могут быть предпочтительно использованы для получения шпинелей, перовскитов и соединений твердых тел с рутиловой структурой. Трудно растворимые галоидиды и сульфиды можно также получить способом согласно данному изобретению с высоким пространственно-временным выходом и с высокими
35 ударными плотностями. Установка ИСРО и способ согласно данному изобретению особенно хорошо подходит для получения покрытых слоем продуктов, при котором равномерное покрытие слоем различного рода может быть проведено в высококонцентрированной суспензии.

40 Особенно предпочтительно можно получать этим способом соединения, которые используют в качестве веществ-предшественников для применения в электрохимических ячейках и/или в качестве материала для электродов при изготовлении топливных элементов. К веществам, которые получают осаждением
45 согласно данному изобретению, относятся гидроксиды никеля, оксигидроксиды никеля, которые могут быть легированы одним или несколькими двухвалентными или трехвалентными металлами, такими как Co, Zn, Mn, Al и/или трехвалентными редкоземельными металлами или также возможно покрытие слоями в виде гидроксидов кобальта или, например, гидроксидов алюминия базисных компонентов,
50 таких как, например, гидроксид никеля. Фосфаты литийжелеза с четко определенными свойствами также могут быть получены ИСРО-способом. Особенно предпочтительно получают способом согласно данному изобретению смешанные гидроксиды никель-кобальта общей формулы $Ni_xCo_{1-x}(OH)_2$, которые предпочтительно используют в

качестве веществ-предшественников в электрохимических ячейках или в качестве материала электрода при изготовлении топливных элементов.

Предметом данного изобретения в связи с этим являются порошкообразные смешанные гидроксиды Ni,Co общей формулы $Ni_xCo_{1-x}(OH)_2$, где $0 < x < 1$, которые обладают ВЕТ-поверхностью, (ВЕТ означает удельную поверхность, определенную по известному способу Брунауэра, Эммета и Теллера (Brunauer, Emmet, Teller)) измеренной согласно ASTM D 3663, менее $20 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью, измеренной согласно ASTM B 527, более $2,4 \text{ г}/\text{см}^3$.

Предпочтительно смешанные гидроксиды Ni,Co обладают ВЕТ-поверхностью менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью более $2,45 \text{ г}/\text{см}^3$, более предпочтительно ВЕТ-поверхностью менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью более $2,5 \text{ г}/\text{см}^3$, еще более предпочтительно ВЕТ-поверхностью менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью более $2,55 \text{ г}/\text{см}^3$.

Порошкообразные смешанные гидроксиды Ni,Co согласно данному изобретению отличаются также тем, что они обладают D_{50} -значением, определенным на приборе MasterSizer согласно ASTM B 822, равным от 3 до 30 мкм, более предпочтительно от 10 до 20 мкм.

Смешанные гидроксиды Ni,Co согласно данному изобретению могут быть получены как в сфероидальной форме, так и в форме регулярных частиц. Предпочтительные смешанные гидроксиды Ni,Co согласно данному изобретению особенно отличаются сфероидальной формой частиц, формфактор которых имеет значение более 0,7, более предпочтительно более 0,9. Формфактор частиц может быть определен согласно способу, приведенному в US 5476530, столбцы 7 и 8 и рисунок. Этот способ позволяет определить формфактор частиц, который является мерой сферичности частицы. Формфактор можно также определить по РЭМ-снимкам (растровый электронный микроскоп) материалов. Формфактор определяют из оценки охвата частицы и площади сечения частицы и определения по каждой из этих величин вероятного диаметра. Указанные диаметры определяют по формулам

$$d_U = U/\pi \quad d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

Формфактор частиц f определяют из охвата частиц U и площади сечения частицы A по формуле

$$f = \left(\frac{d_A}{d_U} \right) = \left(\frac{4\pi A}{U^2} \right)$$

В случае идеальной сферической частицы диаметры d_A и d_U одинаковы по величине и получается формфактор, равный единице.

На фиг.13 приведен в качестве примера РЭМ снимок, полученный на растровом электронном микроскопе, смешанного гидроксида Ni,Co, полученного в примере 1.

Применение установки ИСРО и способа согласно данному изобретению таким образом значительно повышают гибкость этой аппаратуры и способа по сравнению с классическим осаждением в обычной реакторной системе и вытекающие из этого преимущества могут быть использованы для получения различных типов соединений. Эти преимущества данного изобретения можно обобщить следующим образом:

а) произведено разъединение важных для осаждения параметров процесса, таких как концентрация исходных веществ, концентрация твердого вещества и концентрация нейтральной соли, и тем самым приобретены новые степени свободы, которые определяющим образом улучшают возможности задания продукту необходимых свойств;

б) в результате снятия взаимозависимости времени нахождения твердого вещества в реакторе и времени нахождения маточного раствора в реакторе возрастает пространственно-временной выход продукта и вместе с ним производительность производства;

5 с) найдена совершенно новая степень свободы в результате отбора из системы строго определенного количества мелкой фракции, что позволяет целенаправленно влиять на распределение частиц по размерам и в связи с этим оказать воздействие на свойства получаемого в результате продукта в смысле приобретения заданных
10 оптимальных свойств, необходимых для применения.

Изобретение более подробно поясняется далее примерами.

Физические параметры продуктов, приведенные в примерах, определяют следующим образом:

- 15 - размеры кристаллов рассчитывают из полуширины 101-рентгеновского рефлекса;
- удельную ВЕТ-поверхность определяют согласно ASTM D 3663;
- D_{50} -значение определяют из распределения частиц по размерам, измеренного на приборе MasterSizer;
- ударную плотность определяют согласно ASTM B 527;
- 20 - формфактор определяют способом, приведенным в US 5476530.

Примеры

Пример 1

В устройство ИСРО, представленное на фиг.10, загружают 200 л водного маточного щелока, содержащего 2 г/л NaOH, 13 г/л NH_3 , 130 г/л Na_2SO_4 . Затем
25 включают циркуляционный насос (4) с объемным потоком $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ и насос (2) с объемным потоком 90 л/ч. Насос (12) подает маточный раствор из наклонного отстойника (5) в циркуляционный приемник (13), из которого он через свободный перелив (15) возвращается в устройство ИСРО. Как только жидкость начинает
30 выходить из перелива (15), включают насос (17), который подает маточный щелок через фильтрующий элемент (18) в циркуляционный приемник (18), из которого он через свободный перелив (19) переливается обратно в циркуляционный приемник (13). Объемный поток насоса (17) составляет 90 л/ч. После включения мешалки (14) со скоростью 300 об/мин (=оборотов в минуту) и мешалки (2) со скоростью 544 об/мин и
35 после того, как с помощью теплообменника (3) во всей системе установится температура 48°C , включают дозирующие насосы для растворов исходных веществ. Насос (6) с объемным потоком 25 л/ч подает раствор сульфата металла, который содержит 101,9 г/л никеля и 18,1 г/л кобальта. Насос (7) с объемным потоком 5,6 л/ч дозирует натронный щелок (NaOH) с концентрацией 750 г/л. Насос (8) подает 3,1 л/ч 25-
40 процентного раствора аммиака, а насос (9) подает 21,8 л/ч обессоленной воды в реактор. В заключение подключают насосы (21) и (22), которые производят отбор маточного щелока из системы. Насос (22) подает 46,9 л/ч в установку по очистке сточных вод, на которой также извлекают аммиак. Насос (21) отводит 1 л/ч маточного
45 щелока к автоматическому анализатору, на котором три раза в час определяют содержание аммиака и избыточного натронного щелока. Насос (10) через регулировку заполнения выводит из реактора образовавшуюся суспензию продукта с содержанием твердого вещества 600 г/л к последовательно подсоединенному фильтру Нутча, на
50 котором проводят фильтрование и промывание. По истечении 100 часов работы реактор достигает стационарного состояния. Продукт, образующийся в течение следующих 24 часов, после промывания в 400 л воды помещают в сушильный шкаф при температуре 80°C и сушат до достижения постоянного веса. Получают 115 кг

смешанного гидроксида Ni.Co (Ni,Co)(OH)₂, со следующими характеристиками продукта:

размер кристалла: 110 Å (ангстрем),

удельная ВЕТ-поверхность: 6,3 м²/г,

D₅₀-значение: 11,2 мкм,

ударная плотность: 2,46 г/см³.

Из РЭМ-снимка на фиг.13 видна особенная сферичность полученного смешанного гидроксида Ni,Co, формфактор которого составляет 0,8.

Пример 2

В устройство ИСРО, представленное на фиг.10, загружают 200 л водного маточного щелока, содержащего 2 г/л NaOH, 13 г/л NH₃, 130 г/л Na₂SO₄. Затем включают циркуляционный насос (4) с объемным потоком 5 м²/ч и насос (2) с объемным потоком 90 л/ч. Насос (12) подает маточный раствор из наклонного отстойника (5) в циркуляционный приемник (13), из которого она через свободный перелив (15) возвращается в устройство ИСРО. Как только жидкость начинает выходить из перелива (15) включают насос (17), который подает маточный щелок через фильтрующий элемент (16) в циркуляционный приемник (18), из которого через свободный перелив (19) переливается обратно в циркуляционный приемник (13). Объемный поток насоса (17) составляет 90 л/ч. После включения мешалки (14) со скоростью 300 об/мин и мешалки (2) со скоростью 544 об/мин и после того, как с помощью теплообменника (3) во всей системе установится температура 48°C, включают дозирующие насосы для растворов исходных веществ. Насос (6) с объемным потоком 25 л/ч подает раствор сульфата металла, который содержит 101,9 г/л никеля и 18,1 г/л кобальта. Насос (7) с объемным потоком 5,6 л/ч дозирует натронный щелок (NaOH) с концентрацией 750 г/л. Насос (8) подает 3,1 л/ч 25-процентного раствора аммиака, а насос (9) подает 21,8 л/ч обессоленной воды в реактор. В заключение подключают насосы (21) и (22), которые производят отбор маточного щелока из системы. Насос (22) подает 15,4 л/ч в установку по очистке сточных вод, на которой также извлекают аммиак. Насос (21) отводит 1 л/ч маточного щелока к автоматическому анализатору, на котором три раза в час определяют содержание аммиака и избыточного натронного щелока. Насосом (23) удаляют 32 л/ч мутного раствора с содержанием твердого вещества 1,5 г/л из устройства ИСРО (циркуляционного приемника (13)). Насос (10) через регулировку заполнения выводит из реактора образовавшуюся суспензию продукта с содержанием твердого вещества 600 г/л к последовательно подсоединенному фильтру Нутча, на котором проводят фильтрование и промывание. По истечении 100 часов работы реактор достигает стационарного состояния. Продукт, образующийся в течение следующих 24 часов, после промывания в 400 л воды помещают в сушильный шкаф при температуре 80°C и сушат до достижения постоянного веса. Получают 115 кг смешанного гидроксида Ni,Co (Ni,Co)(OH)₂, со следующими характеристиками

продукта:

размер кристалла: 108 Å,

удельная ВЕТ-поверхность: 6,1 м²/г

D₅₀-значение: 15,2 мкм,

ударная плотность: 2,54 г/см³,

формфактор: 0,9.

Пример 3

В устройство ИСРО, представленное на фиг.11, загружают 200 л водного маточного щелока, содержащего 5 г/л NaOH, 10 г/л NH₃, 172 г/л Na₂SO₄. Затем включают циркуляционный насос (4) с объемным потоком 5 м²/ч и насос (2) с объемным потоком 90 л/ч. Насос (12) подает маточный раствор из наклонного отстойника (5) в циркуляционный приемник (13), из которого она через свободный перелив (15) возвращается в устройство ИСРО. Как только жидкость начинает выходить из перелива (15) включают насос (17), который подает маточный щелок через фильтрующий элемент (16) в циркуляционный приемник (18), из которого через свободный перелив (19) переливается обратно в циркуляционный приемник (13). Скорость перекачки насоса (17) составляет 90 л/ч. После включения мешалки (14) со скоростью 300 об/мин и мешалки (2) со скоростью 480 об/мин и после того, как с помощью теплообменника (3) во всей системе установится температура 45°С, включают дозирующие насосы для растворов исходных веществ. Насос (6) с объемным потоком 20,4 л/ч подает раствор сульфата металла, который содержит 109,6 г/л никеля и 2,84 г/л кобальта, и 7,57 г/л цинка. Насос (7) с объемным потоком 4,62 л/ч дозирует натронный щелок (NaOH) с концентрацией 750 г/л. Насос (8) подает 1,51 л/ч 25-процентного раствора аммиака, а насос (9) подает 8,29 л/ч обессоленной воды в реактор. В заключение подключают насосы (21) и (22), которые производят отбор маточного щелока из системы. Насос (22) подает 3 л/ч в установку по очистке сточных вод, на которой также извлекают аммиак. Насос (21) отводит 1 л/ч маточного щелока к автоматическому анализатору, на котором три раза в час определяют содержание аммиака и избыточного натронного щелока. Насосом (23) удаляют 20,5 л/ч мутного раствора с содержанием твердого вещества 2,0 г/л из устройства ИСРО (циркуляционного приемника (13)). Насос (10) через регулировку заполнения выводит из реактора образовавшуюся суспензию продукта с содержанием твердого вещества 360 г/л к последовательно подсоединенному фильтру Нутча, на котором проводят фильтрование и промывание. По истечении 90 часов работы реактор достигает стационарного состояния. Продукт, образующийся в течение следующих 24 часов, после промывания в 400 л воды помещают в сушильный шкаф при температуре 80°С и сушат до достижения постоянного веса. Получают 93 кг смешанного гидроксида Ni,Co,Zn (Ni,Co,Zn)(OH)₂, со следующими характеристиками продукта:

- размер кристалла: 67 Å,
- удельная ВЕТ-поверхность: 10,1 м²/г,
- D₅₀-значение: 15,1 мкм,
- ударная плотность: 2,40 г/см³,
- формфактор: 0,75.

Пример для сравнения 1

В устройство ИСРО, представленное на фиг.10, загружают 200 л водного маточного щелока, содержащего 2 г/л NaOH, 13 г/л NH₃, 130 г/л Na₂SO₄. Затем включают циркуляционный насос (4) с объемным потоком 5 м³/час и насос (2) с объемным потоком 90 л/ч. Насос (12) подает маточный раствор из наклонного отстойника (5) в циркуляционный приемник (13), из которого она через свободный перелив (15) возвращается в устройство ИСРО. Как только жидкость начинает выходить из перелива (15), включают насос (17), который подает маточный щелок через фильтрующий элемент (16) в циркуляционный приемник (18), из которого он через свободный перелив (19) переливается обратно в циркуляционный приемник (13).

Объемный поток насоса (17) составляет 90 л/ч. После включения мешалки (14) со скоростью 300 об/мин и мешалки (2) со скоростью 544 об/мин и после того, как с помощью теплообменника (3) во всей системе установится температура 48°C, включают дозирующие насосы для растворов исходных веществ. Насос (6) с
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50

объемным потоком 4,01 л/ч подает раствор сульфата металла, который содержит 101,9 г/л никеля и 18,1 г/л кобальта. Насос (7) с объемным потоком 0,89 л/ч подает натронный щелок (NaOH) с концентрацией 750 г/л. Насос (8) подает 0,50 л/ч 25-процентного раствора аммиака, а насос (9) подает 3,49 л/ч обессоленной воды в реактор. В заключение подключают насос (21), который отбирает из системы 1 л/ч маточного щелока и подает в автоматический анализатор, на котором три раза в час определяют содержание аммиака и избыточного натронного щелока. Насос (10) через регулировку заполнения выводит из реактора образовавшуюся суспензию продукта с содержанием твердого вещества 96 г/л к последовательно подсоединенному фильтру Нутча, на котором проводят фильтрацию и промывание. По истечении 100 часов работы реактор достигает стационарного состояния. Продукт, образующийся в течение следующих 24 часов, после промывания в 400 л воды, помещают в сушильный шкаф при температуре 80°C и сушат до достижения постоянного веса. Получают 115 кг смешанного гидроксида Ni,Co (Ni,Co)(OH)₂, со следующими характеристиками продукта:

размер кристалла: 106 Å,
 удельная ВЕТ-поверхность: 13,1 м²/г,
 D₅₀-значение TGV: 21,3 мкм,
 ударная плотность: 2,23 г/см³.

Пример для сравнения 2

В устройство ИСРО, представленное на фиг.10, загружают 200 л водного маточного щелока, содержащего 5 г/л NaOH, 10 г/л NH₃, 172 г/л Na₂SO₄. Затем
 30
 35
 40
 45
 50

включают циркуляционный насос (4) с объемным потоком 5 м³/ч и насос (2) с объемным потоком 90 л/ч. Насос (12) подает маточный раствор из наклонного отстойника (5) в циркуляционный приемник (13), из которого она через свободный перелив (15) возвращается в устройство ИСРО. Как только жидкость начинает выходить из перелива (15) включают насос (17), который подает маточный щелок через фильтрующий элемент (16) в циркуляционный приемник (18), из которого он через свободный перелив (19) переливается обратно в циркуляционный приемник (13). Объемный поток насоса (17) составляет 90 л/ч. После включения мешалки (14) со скоростью 300 об/мин и мешалки (2) со скоростью 480 об/мин и после того, как с помощью теплообменника (3) во всей системе установится температура 45°C, включают дозирующие насосы для растворов исходных веществ. Насос (6) с
 45
 50

объемным потоком 6,69 л/ч подает раствор сульфата металла, который содержит 109,6 г/л никеля, 2,84 г/л кобальта и 7,57 г/л цинка. Насос (7) с объемным потоком 1,52 л/ч подает натронный щелок (NaOH) с концентрацией 750 г/л. Насос (8) подает 1,51 л/ч 25-процентного раствора аммиака, а насос (9) подает 8,29 л/ч обессоленной воды в реактор. В заключение подключают насос (21), который отбирает из системы 1 л/ч маточного щелока и подает в автоматический анализатор, на котором три раза в час определяют содержание аммиака и избыточного натронного щелока. Насос (10) через регулировку заполнения выводит из реактора образовавшуюся суспензию продукта с содержанием твердого вещества 120 г/л к последовательно подсоединенному фильтру Нутча, на котором проводят фильтрацию и промывание. По истечении 90 часов работы реактор достигает

стационарного состояния. Продукт, образующийся в течение следующих 24 часов, после промывания в 150 л воды помещают в сушильный шкаф при температуре 80°C и сушат до достижения постоянного веса. Получают 30,5 кг смешанного гидроксида Ni,Co,Zn (Ni,Co,Zn)(OH)₂ со следующими характеристиками продукта:

- размер кристалла: 63 Å,
- удельная ВЕТ-поверхность: 12,0 м²/г,
- D₅₀-значение: 11,9 мкм,
- ударная плотность: 2,21 г/см³.

Формула изобретения

1. Устройство для получения соединений путем осаждения в реакторе, отличающееся тем, что реактор оснащен наклонным отстойником.

2. Устройство по п.1, отличающееся тем, что угол наклона наклонного отстойника составляет от 20 до 85°.

3. Устройство по п.1 или 2, отличающееся тем, что угол наклона наклонного отстойника составляет от 40 до 70°.

4. Устройство по п.1 или 2, отличающееся тем, что наклонный отстойник содержит пластину(ы), установленную(ые) плоскопараллельно его дну.

5. Устройство по п.4, отличающееся тем, что наклонный отстойник содержит как минимум одну пластину.

6. Устройство по п.1 или 2, отличающееся тем, что наклонный отстойник имеет внутри сбоку на каждой стороне систему переставляемых по высоте шин, состоящую как минимум из одной пары шин.

7. Устройство по п.1 или 2, отличающееся тем, что наклонный отстойник имеет внутри сбоку на каждой стороне как минимум один паз для установки пластин.

8. Устройство по п.6, отличающееся тем, что пластина(ы) вдвигается(ются) по шинам.

9. Устройство по п.7, отличающееся тем, что пластина(ы) вдвигается(ются) по пазам.

10. Устройство по п.4, отличающееся тем, что пластины имеют толщину как минимум 0,5 см.

11. Устройство по п.1 или 2, отличающееся тем, что наклонный отстойник имеет у входа плиту, которая находится внутри реактора и установлена плоскопараллельно поверхности входного отверстия наклонного отстойника.

12. Способ получения соединений путем осаждения, состоящий из следующих стадий:

приготовление как минимум одного первого и одного второго растворов исходных веществ,

соединение вместе как минимум одного первого и одного второго растворов исходных веществ в реакторе согласно п.1,

создание гомогенной перемешанной реакционной зоны в реакторе, осаждение соединений в реакционной зоне с созданием суспензии продукта, состоящей из нерастворимого продукта и маточного щелока,

частичное отделение маточного щелока от осажденного продукта в наклонном отстойнике,

получение суспензии продукта осаждения, концентрация в которой выше стехиометрической концентрации,

отбор суспензии продукта из реактора,

фильтрование и сушка продукта осаждения.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что частичный отбор маточного щелока осуществляют прямым отбором перелива наклонного отстойника.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что содержание твердого вещества в переливе наклонного отстойника составляет от 0 до 50% от его содержания в суспензии продукта.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что содержание твердого вещества в переливе наклонного отстойника составляет от 0 до 30% от его содержания в суспензии продукта.

16. Способ по п.13, отличающийся тем, что содержание твердого вещества в переливе наклонного отстойника составляет от 0 до 15% от его содержания в суспензии продукта.

17. Способ по одному из пп.13-16, отличающийся тем, что максимальный размер частиц в переливе наклонного отстойника составляет 30% от D_{50} -значения распределения частиц по размерам.

18. Способ по п.12, отличающийся тем, что концентрация осаждаемого продукта в суспензии многократно превышает стехиометрическое количество.

19. Способ по п.12 или 13, отличающийся тем, что до 90% маточного щелока отделяют по частям.

20. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co общей формулы $Ni_xCo_{1-x}(OH)_2$, где $0 < x < 1$, отличающийся тем, что обладает BET-поверхностью, измеренной согласно ASTM D 3663, менее $20 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью, измеренной согласно ASTM B 527, более $2,4 \text{ г}/\text{см}^3$.

21. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20, отличающийся тем, что обладает BET-поверхностью, измеренной согласно ASTM D 3663, менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью, измеренной согласно ASTM B 527, более $2,45 \text{ г}/\text{см}^3$.

22. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что обладает BET-поверхностью, измеренной согласно ASTM D 3663, менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью, измеренной согласно ASTM B 527, более $2,5 \text{ г}/\text{см}^3$.

23. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что обладает BET-поверхностью, измеренной согласно ASTM D 3663, менее $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и ударной плотностью, измеренной согласно ASTM B 527, более $2,55 \text{ г}/\text{см}^3$.

24. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что обладает D_{50} -значением, определенным на приборе MasterSizer согласно ASTM B 822, равным от 3 до 30 мкм.

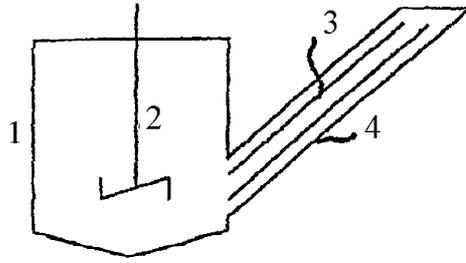
25. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что обладает D_{50} -значением, определенным на приборе MasterSizer согласно ASTM B 822, равным от 10 до 20 мкм.

26. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что частицы порошка имеют сфероидальную форму.

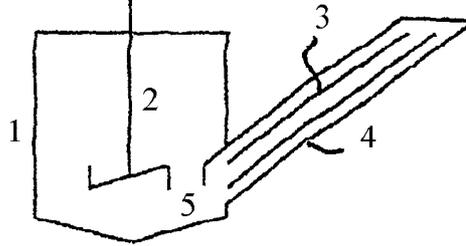
27. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что частицы порошка имеют формфактор более 0,7.

28. Порошкообразный смешанный гидроксид Ni,Co по п.20 или 21, отличающийся тем, что частицы порошка имеют формфактор более 0,9.

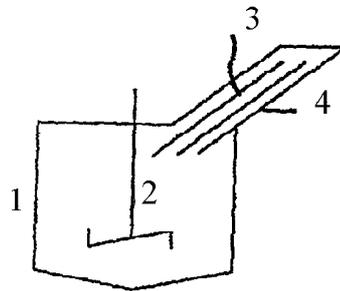
29. Применение порошкообразного смешанного гидроксида Ni,Co по одному из пп.20-28 для изготовления электрохимических ячеек или для электрода при изготовлении топливных элементов.



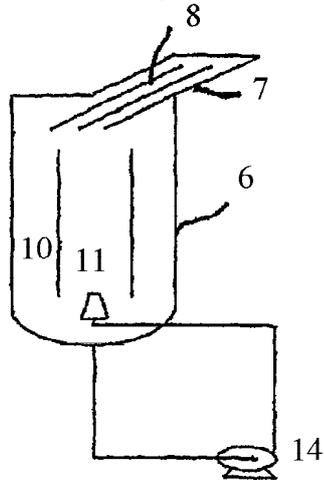
Фиг.1



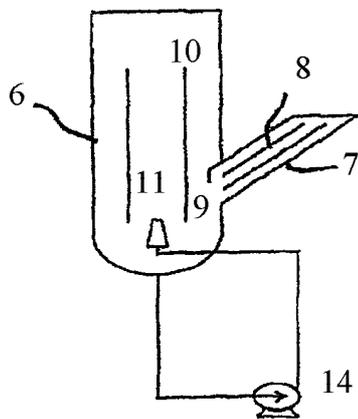
Фиг.2



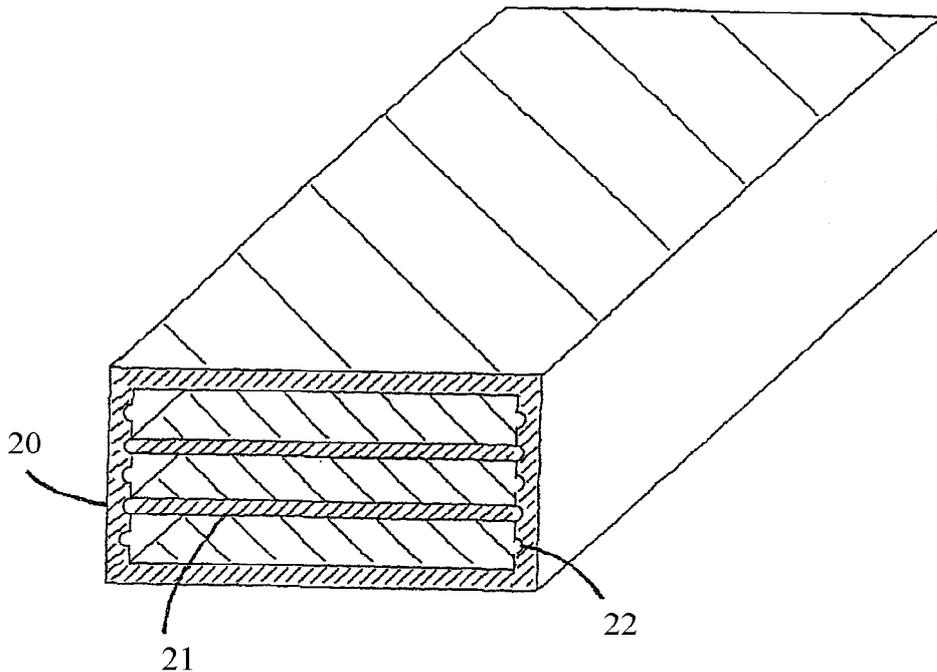
Фиг.3



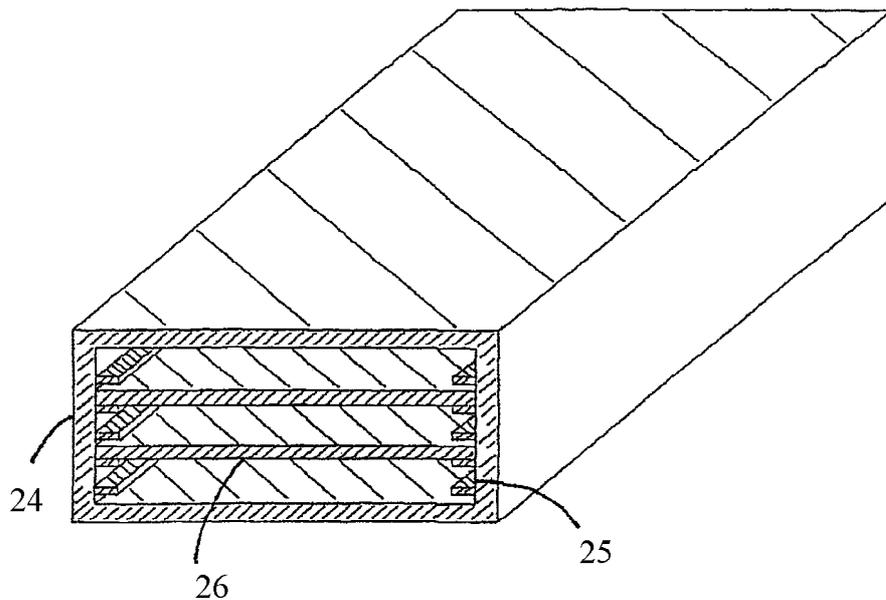
Фиг.4



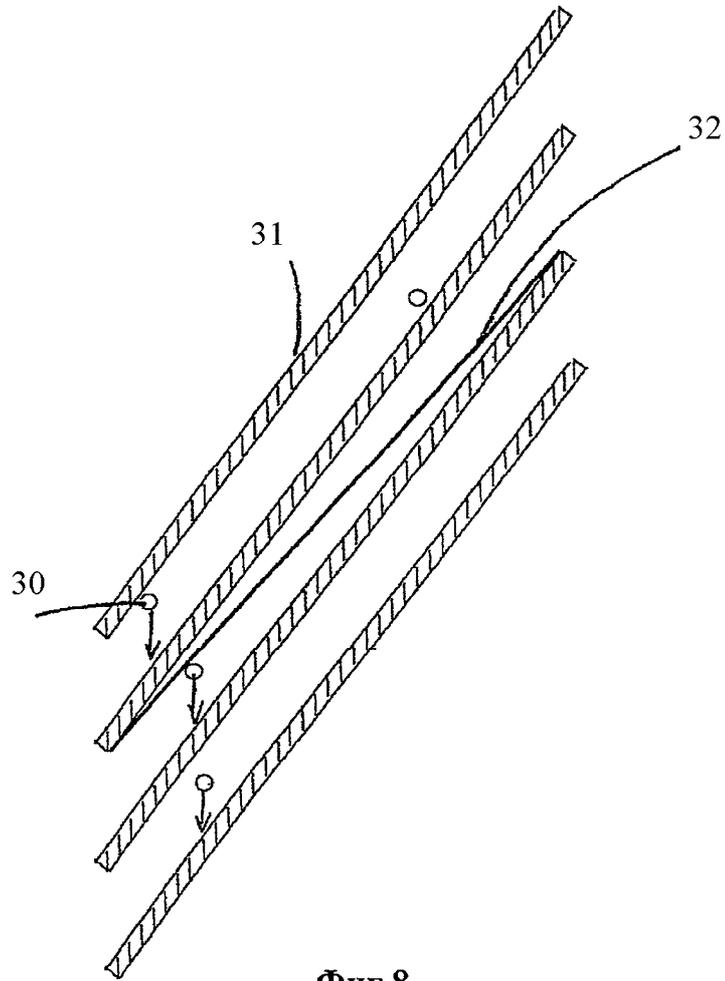
Фиг.5



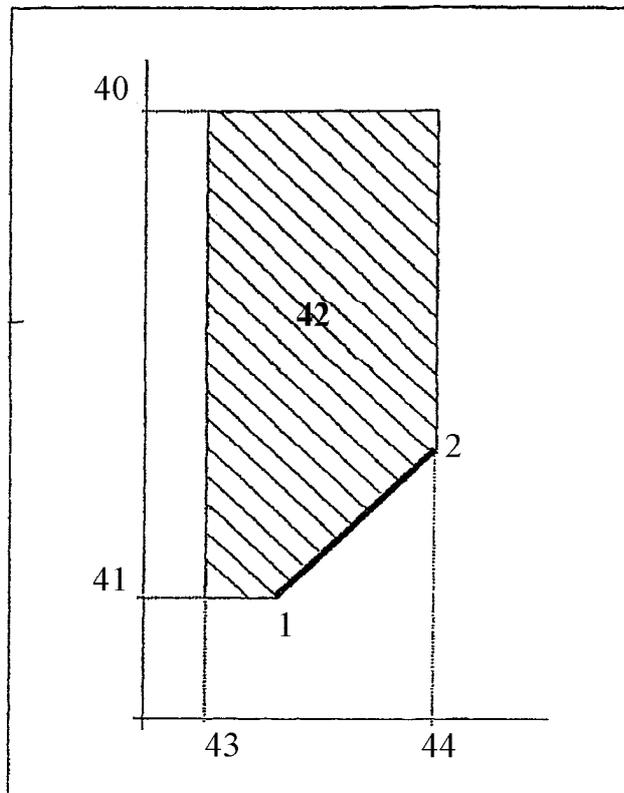
Фиг.6



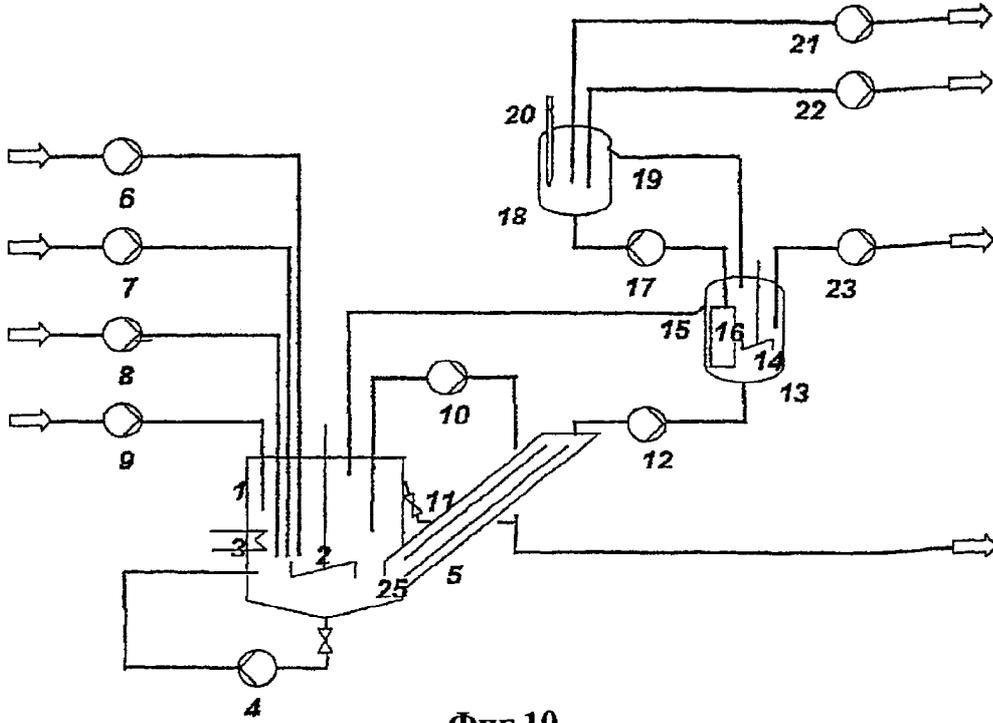
Фиг.7



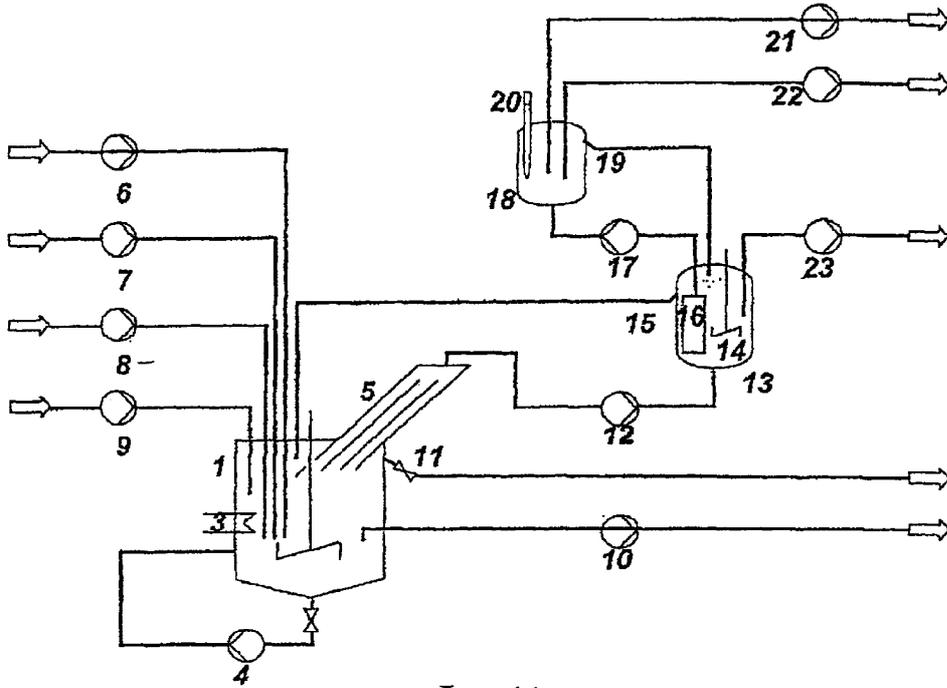
Фиг.8



Фиг.9



Фиг.10



Фиг.11

