



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.30

(21) Номер заявки
202192847

(22) Дата подачи заявки
2020.04.17

(51) Int. Cl. **C22B 1/00** (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
H01M 6/52 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

(54) СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ LI-СОДЕРЖАЩЕГО ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА

(31) **19170392.5**

(32) **2019.04.19**

(33) **EP**

(43) **2022.04.07**

(86) **PCT/EP2020/060890**

(87) **WO 2020/212587 2020.10.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
**Верхес Питер, Класен Барт, Кальбо
Виллем (BE)**

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

(56) PRATIMA MESHARAM ET AL.: "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review", HYDROMETALLURGY,

vol. 150, 1 December 2014 (2014-12-01), pages 192-208, XP055589240, NL ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012, Point 3.3.1.8; page 202

CN-A-109244580

CN-A-107666022

GEORGI-MASCHLER, T. ET AL.: "Development of a recycling process for Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 207, 7 February 2012 (2012-02-07), pages 173-182, XP002793131, the whole document

HU JUNTAO ET AL.: "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 351, 29 March 2017 (2017-03-29), pages 192-199, XP029972290, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.03.093, the whole document

WEIGUANG LV ET AL.: "A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries", SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, vol. 2018, no. 6, 13 December 2017 (2017-12-13), pages 1504-1521, XP002785413, the whole document

(57) Изобретение относится к способу извлечения металлов, таких как Ni и Co, из исходного материала, содержащего Li. В частности, этот способ касается извлечения металлов M из Li-содержащего исходного материала, где M охватывает Ni и Co, и включает этапы: этап 1: предоставление упомянутого исходного материала, содержащего литий-ионные аккумуляторные батареи или продукты на их основе; этап 2: удаление Li в количестве, превышающем максимальное значение из (1) 30% Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, и (2) процентное содержание Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, заданное для получения отношения Li:M 0,70 или менее на последующем этапе кислотного выщелачивания, с использованием одного или нескольких из следующего: процесс пирометаллургической плавки с использованием шлакообразователей, в результате чего получают одно или более из литийсодержащей фазы шлака и литийсодержащих отходящих газов, и обедненную литием фазу, содержащую никель-кобальт, подвергаемую кислотному выщелачиванию; процесс термической обработки с использованием восстанавливающего агента, в результате чего получают Ni-Co-содержащий остаток, содержащий по меньшей мере одно водорастворимое соединение Li, и удаление упомянутого по меньшей мере одного соединения Li путем промывки водным раствором, тем самым получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию; процесс гидрометаллургического выщелачивания с использованием водного или кислотного раствора, тем самым выщелачивая Li из упомянутого исходного материала, в котором Ni и Co являются, по меньшей мере, частично нерастворимыми, и разделение твердой и жидкой фаз, тем самым получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию; этап 3: последующее выщелачивание с использованием соответствующих количеств обедненного литием Ni-Co-содержащего материала, полученного на этапе 2, и минеральной кислоты, тем самым получая раствор, содержащий Ni и Co; и этап 4: кристаллизация Ni, Co и факультативно

Мп, причем этап 4 осуществляют путем снижения температуры раствора, содержащего Ni и Co, и/или путем удаления воды из раствора, содержащего Ni и Co, и/или путем кристаллизации вытеснением растворителя. Из-за более низкого расхода реагентов и более высокой концентрации Ni и/или Co во время гидрометаллургической обработки настоящее изобретение представляет собой эффективный и экономичный способ производства кристаллических веществ, пригодных для производства материалов для аккумуляторных батарей.

043878 B1

043878 B1

Область техники и предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к способу извлечения металлов из исходного материала, содержащего Ni и Co, и последующему производству исходных веществ, используемых для литий-ионных перезаряжаемых аккумуляторных батарей.

Один из преобладающих химических компонентов аккумуляторных батарей содержит катодные порошки, содержащие металлы литий, никель, марганец и кобальт (NMC). В другом широко используемом химическом составе используются катодные порошки, содержащие литий, никель, кобальт и алюминий (NCA).

В течение жизненного цикла литий-ионной аккумуляторной батареи образуется множество различных отходов, которые необходимо перерабатывать в соответствии с экологическими нормами и законодательством. Уже в процессе производства аккумуляторных батарей образуются производственные отходы из-за жестких требований к соблюдению стандартов качества. Такие материалы варьируются от катодных порошков, электродной фольги, разделительной фольги до готовых элементов или модулей аккумуляторной батареи.

Помимо производственных отходов, также необходимо утилизировать отработанные аккумуляторные батареи. Это приводит к потокам еще более сложных отходов, главным образом содержащим литиевые аккумуляторные батареи, включая все их ингредиенты вместе с электрическими или электронными компонентами, но, возможно, также содержащим некоторое количество нелитиевых аккумуляторных батарей, таких как никель-кадмиевые, никель-металлгидридные и цинковые аккумуляторные батареи. Производные этих производственных отходов и отработанных аккумуляторных батарей также доступны для повторной переработки в виде порошковых фракций или черных масс, которые являются результатом предварительной механической и/или термической обработки.

Химическая сложность утилизируемых материалов возрастает к концу производственного процесса, поскольку в продукт добавляется все больше и больше ингредиентов. Следовательно, элементы и модули аккумуляторных батарей могут содержать огромное количество различных элементов, например Ni, Co, Mn, Li, Fe, Al, V, P, F, S, Ti и Mg в катоде, Li, Ti, Si, C, Al и Cu в аноде, Li, F, P и летучие органические соединения в электролите, а также Al, Fe, Cu, Ni, Cr и пластмассы с Cl и Br в корпусе.

Ожидается, что количество отработанных аккумуляторных батарей превысит 100000 тонн в год в течение ближайших 10 лет, в основном из-за продолжающейся электрификации автомобильной индустрии. Соответственно будет расти и бизнес по вторичной переработке аккумуляторных батарей.

В одном из традиционных способов используется экстрагирование растворителем для извлечения Co и Ni из очищенного выщелачивающего раствора, содержащего Li. В другом таком способе Co и Ni отделяются от выщелачивающего раствора осаждением, в результате чего также образуется Li-содержащий поток, обедненный никелем и кобальтом. Li в растворе после извлечения металлов или осаждения обычно удаляется из раствора в виде соли Li_2CO_3 или соли Li_3PO_4 например, Na_2CO_3 или Na_3PO_4 , в стехиометрическом количестве по отношению к литию. Meshram et al. [Hydrometallurgy, V. 150, p. 192-208, 2014] описывают процесс, в котором во время гидрометаллургического рафинирования Ni и Co, Ni и Co извлекаются из выщелачивающего раствора экстрагированием растворителем. В CN107666022A описан процесс, в котором Li извлекается перед гидрометаллургическим рафинированием Ni и Co, и где Ni, Co и Mn извлекаются из раствора путем осуществления гидролиза. В CN 109244580 также описано осаждение металлов в виде гидроксидов с потреблением основания. Эти способы имеют недостаток, заключающийся в расходовании основания, такого как NaOH, в более чем стехиометрическом количестве по отношению к Ni и Co.

Другой способ известен из CN108439438, в котором кальцинированные литийсодержащие отходы аккумуляторных батарей подвергаются кислотному выщелачиванию с получением раствора, содержащего Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe и Cu, из которого сначала удаляются Cu, Fe и Al, после чего Li удаляют экстракцией экстрагирующим агентом с последующей кристаллизацией смешанного сульфата Ni, Co, Mn. Такой способ также известен из CN 107768763, в котором отходы аккумуляторных батарей выщелачивают кислотой, после чего из полученного раствора удаляют Cu, Fe и Al путем осаждения, затем Li удаляют в виде LiF с последующей кристаллизацией смешанного сульфата Ni, Co, Mn.

Однако эти известные способы имеют недостатки, заключающиеся, например, в том, что в присутствии растворенного Li растворимость $NiSO_4$ значительно снижается. Это означает, что технологическое оборудование, такое как реакторы на заводе по вторичной переработке, может содержать только ограниченное количество Ni для данного объема, что ограничивает для этого оборудования производительность по производству никеля.

Во время протекания таких известных процессов для растворения содержащегося Li расходуется значительное количество кислоты. Это без сомнения может составить до 33% от общего расхода кислоты для типичных отходов аккумуляторной батареи. Затем для удаления Li используются другие реагенты. Следовательно, растворение и удаление Li приводит к дополнительному выделению соли.

Кроме того, экстракционные этапы дороги, потому что они обычно требуют дорогостоящего экстрагирующего агента и дополнительных этапов процесса, таких как загрузка экстрагирующего агента с металлом или металлами, которые необходимо удалить, и отгонка экстрагирующего агента.

Таким образом, целью настоящего изобретения является создание способа извлечения металлов М из исходного материала, содержащего литий-ионные аккумуляторные батареи или продукты их переработки, где М представляет собой Ni и Co и факультативно Mn, и который имеет преимущество в том, что может быть достигнута более высокая концентрация М в выщелачиваемом растворе, что снижает расход реагентов.

Сущность изобретения

Эта цель достигнута путем создания способа по п.1. В частности, путем по меньшей мере частичного удаления Li из исходного материала. Частичное или полное удаление Li перед выщелачиванием Ni и Co необходимо для достижения более высокой концентрации металла в заданном объеме, например, более высокой концентрации Ni, и поддержания ее на более поздних этапах обработки. Тем самым достигается повышенная производительность технологического оборудования и снижается расход реагентов.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу извлечения металлов М из Li-содержащего исходного материала, где М охватывает Ni и Co, включающему этапы:

Этап 1. Предоставление упомянутого исходного материала, содержащего литий-ионные аккумуляторные батареи или продукты на их основе;

Этап 2: Удаление Li в количестве, превышающем максимальное значение из (1) 30% Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, и (2) процентного содержания Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, заданного для получения отношения Li:М 0,70 или менее на последующем этапе кислотного выщелачивания, с использованием одного или нескольких из следующего:

процесс пирометаллургической плавки с использованием шлакообразователей, в результате чего получают одно или более из литийсодержащей фазы шлака и литийсодержащих отходящих газов, и обедненную литием фазу, содержащую никель-кобальт, подвергаемую кислотному выщелачиванию;

процесс термической обработки с использованием восстанавливающего агента, в результате чего получают Ni-Co-содержащий остаток, содержащий по меньшей мере одно водорастворимое соединение Li, и избирательное удаление упомянутого по меньшей мере одного соединения Li путем промывки водным раствором, таким образом получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию;

процесс гидрометаллургического выщелачивания с использованием водного или кислотного раствора, тем самым избирательно выщелачивая Li из упомянутого исходного материала, в котором Ni и Co являются, по меньшей мере, частично нерастворимыми, и разделение твердой и жидкой фаз, таким образом получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию;

Этап 3: последующее выщелачивание с использованием соответственных количеств обедненного литием Ni-Co-содержащего материала, полученного на этапе 2, и минеральной кислоты, таким образом получая раствор, содержащий Ni и Co; и

Этап 4: кристаллизация Ni, Co и факультативно Mn, причем этап 4 осуществляют путем снижения температуры раствора, содержащего Ni и Co, и/или путем удаления воды из раствора, содержащего Ni и Co, и/или путем кристаллизации вытеснением растворителя.

В промышленных условиях исходный материал для процесса иногда также называют "сырьем" или "металлургической загрузкой", последним главным образом тогда, когда речь идет о металлургическом процессе, таком как плавка или рафинирование металла.

Производные продукты могут содержать все виды производственных отходов с разных этапов производства аккумуляторных батарей, черную массу, электродную фольгу, аккумуляторные батареи или модули с истекшим сроком службы. Литий-ионные аккумуляторные батареи представляют собой аккумуляторные батареи, в которых в качестве носителя заряда используется литий, к которым принадлежат, например, различные типы аккумуляторных батарей, представленных в настоящее время в продаже, а также аккумуляторные батареи, изготовленные по новым технологиям, которые появятся в будущем, такие как, но без ограничения ими, твердотельные аккумуляторные батареи.

Соотношение Li:М представляет собой молярную концентрацию Li к общей молярной концентрации металлов М, где М представляет собой общую молярную концентрацию Ni+Co+Mn.

На фиг. 1 показано, как соотношение Li:М, полученное на этапе 3, изменяется в зависимости от различных выходов удаления лития, полученных на этапе 2 для трех различных отходов аккумуляторных батарей: лом аккумуляторных батарей без Al и Cu (кружок); лом аккумуляторных батарей с низким содержанием Al и Cu (квадрат); лом аккумуляторных батарей с высоким содержанием алюминия и меди (треугольник).

Снижение соотношения Li:М увеличивает, например, растворимость Ni. Растворимость металлов, таких как Ni, намного выше в отсутствие растворенного Li, чем в присутствии Li. Это связано с повышенной концентрацией соответствующих анионов, таких как сульфат, когда присутствует Li. На фиг. 2 показана растворимость Ni как функция соотношения Li:М в случае раствора, содержащего Li₂SO₄ и NiSO₄. Это подтверждает, что растворимость Ni уменьшается при увеличении соотношения Li:М в случае раствора, содержащего только NiSO₄ и Li₂SO₄.

Аналогично сульфатам металлов те же соображения применимы к другим неорганическим солям

металлов, таким как нитраты, хлориды и их смеси, при этом этими металлами могут быть Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Al и другие.

Следует отметить, что этап 2 упомянутого способа определяет два критерия (1) и (2), предъявляемых к количеству Li для удаления, а затем выбирается более высокий из двух. В то время как критерий (1) в принципе работает для каждого исходного материала, критерий (2), то есть удаление Li для получения соотношения Li:M 0,70 или меньше на последующей стадии кислотного выщелачивания, может быть предпочтительным для исходных материалов, до этого имеющих более высокое, чем 0,70, соотношение Li:M в исходном материале.

Соотношение Li:M, равное 0,70 или меньше, считается подходящим для промышленных условий по экономическим причинам, поскольку оно значительно увеличивает производительность оборудования (по сравнению с традиционными способами с использованием такого же объема). Соотношение Li:M, равное 0,70 или менее, соответствует концентрации металла (исключая Li) 120 г/л или более (в сульфатной матрице) на последующем этапе 3 выщелачивания, соответствующем настоящему изобретению. Высокие концентрации металла особенно благоприятны для этапа 4 кристаллизации.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения соотношение Li:M на этапе 2, критерий (2) составляет 0,50 или меньше. Для упомянутого процесса предпочтительно иметь концентрацию металла 128 г/л или более (в сульфатной матрице), что соответствует соотношению Li:M 0,50 или менее. В результате удаления Li на этапе 2 упомянутого процесса в выщелачивающем растворе получают такое более низкое соотношение Li:M.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, этап 1 и этап 2 описанного выше способа читаются следующим образом:

Способ извлечения металлов M из Li-содержащего исходного материала, содержащего литий-ионные аккумуляторные батареи или продукты их переработки, где M охватывает Ni и Co, включающий этапы:

Этап 1. Предоставление упомянутого исходного материала, имеющего соотношение Li:M более 0,50.

Этап 2: Удаление определенной части Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, для получения соотношения Li:M 0,50 или менее на последующем этапе кислотного выщелачивания в результате использования одного или нескольких из следующего:

процесс пирометаллургической плавки с использованием шлакообразователей, в результате чего получают одно или более из литийсодержащей фазы шлака и литийсодержащих отходящих газов, и обедненную литием фазу, содержащую никель-кобальт, подвергаемую кислотному выщелачиванию;

процесс термической обработки с использованием восстанавливающего агента, в результате чего получают Ni-Co-содержащий остаток, содержащий по меньшей мере одно водорастворимое соединение Li, и избирательное удаление упомянутого по меньшей мере одного соединения Li путем промывки водным раствором, таким образом получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию;

процесс гидрометаллургического выщелачивания с использованием водного или кислотного раствора, тем самым избирательно выщелачивая Li из упомянутого исходного материала, в котором Ni и Co являются, по меньшей мере, частично нерастворимыми, и разделение твердой и жидкой фаз, таким образом получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию.

Однако более предпочтительно удалять еще больше Li на этапе 2 упомянутого процесса, поскольку это еще больше снизит соотношение Li:M на последующем этапе 3 выщелачивания и повысит обеспечиваемый преимуществом результат. Поэтому в другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация металла составляет 135 г/л или более (в сульфатной матрице), что соответствует соотношению Li:M 0,30 или ниже, более предпочтительно 139 г/л или более (в сульфатной матрице), что соответствует соотношению Li:M 0,20 или ниже. Положительные результаты подобные таким, как описаны для сульфатной матрицы, наблюдаются для хлоридной или нитратной матрицы.

Снижение соотношения Li:M до 0,50 или менее, предпочтительно до 0,30 или менее и более предпочтительно до 0,20 или менее является преимуществом на этапе 4 кристаллизации по настоящему изобретению, поскольку могут быть получены более чистые кристаллы, т.е. не загрязненные Li. Получение более чистых кристаллов Ni и/или Co является преимуществом для производства, например, катодных активных материалов, потенциально позволяя избежать дополнительных этапов процесса или очистки.

Кроме того, при удалении Li перед стадией выщелачивания расход реагента значительно ниже. Например, расход кислоты на этапе 3 процесса уже снижается на 5%, когда около 30% Li в исходном материале удаляется на этапе 2.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения процесс термообработки на этапе 2 осуществляют при температуре выше 250°C. В процессе термической обработки можно использовать различные восстановители, например, но не ограничиваясь этим, металлические порошки, анодный материал, серу, углерод, CO, CO₂, CH₄, H₂S, SO₂, NaHSO₄ или H₂. Анодный материал может служить восстановителем.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения этап избирательного удаления по меньшей мере одного водорастворимого соединения Li промыванием водным раствором осуществляют при pH 2,5 или выше. Избирательное удаление означает избирательное по отношению к Ni и Co.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения водорастворимое соединение Li этапа 2 содержит одно или несколько из Li_2O , Li_2CO_3 , LiHCO_3 , LiCl , Li_2SO_4 , LiF , LiOH . Соответствующие противоионы для Li могут происходить из потенциально различных видов исходных материалов, используемых в процессе переработки, или из добавленных восстановителей.

В другом варианте осуществления упомянутого способа, Ni-Co-содержащая фаза процесса пирометаллургической плавки этапа 2 измельчается до гранулометрического состава со средним диаметром 10 мм или меньше, предпочтительно 1 мм или меньше и более предпочтительно 0,5 мм или менее. Это целесообразно для эффективного и быстрого выщелачивания на этапе 3 процесса. Измельчение до достижения такого среднего распределения частиц по размерам осуществляется стандартными методами, известными специалисту в данной области техники, такими как гранулирование, распыление или размалывание.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения этап 2 упомянутого процесса может быть выполнен с использованием гидрометаллургических процессов, которые избирательно выщелачивают литий, работая при тщательном контроле конкретного pH, температуры и окислительно-восстановительного потенциала. Избирательное растворение, называемое избирательной промывкой, может осуществляться водой или при добавлении определенного выщелачивающего агента, например, но не ограничиваясь этим, фосфорной кислоты или щавелевой кислоты, либо в присутствии окислителя, такого как, но не ограничиваясь ими, персульфат, озон, хлор. В других гидротермальных процессах лом аккумуляторных батарей подвергается воздействию повышенной температуры, превышающей нормальные условия выщелачивания, например $>80^\circ\text{C}$, или используют механическую энергию, такую как, но не ограничиваясь этим, процесс мокрого дробления для выделения лития в растворимую соль Li.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения минеральная кислота представляет собой одну или более из HNO_3 , H_2SO_4 и HCl .

По экономическим причинам, раствор, обедненный литием, содержащий Ni и Co, после этапа 3 упомянутого способа предпочтительно содержит по меньшей мере 35%, более предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 75% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90% или больше Ni и Co, которые присутствовали в исходном материале. Затем также получают один или несколько побочных продуктов, содержащих оставшуюся часть Ni и Co, которые могут подвергаться дальнейшим процессам переработки.

Выход при выщелачивании на этапе 3 процесса можно оптимизировать путем добавления восстановителя или окислителя. К восстановителям, которые можно использовать на этапе 3, принадлежат, но без ограничения ими, сульфидные компоненты, сера, диоксид серы, сульфитные компоненты, перекись водорода, соединения металлов, водород. К окислителям, которые можно использовать на этапе 3, принадлежат, но без ограничения ими, персульфат, кислород, перекись водорода, хлор, озон.

Факультативно этап 3 процесса может быть осуществлен в определенных условиях, при контролируемом pH и окислительно-восстановительном потенциале и/или с конкретными реагентами, тем самым сводя к минимальному уровню растворение примесей, таких как Mn, Fe, Cu, Al. Это явное преимущество этого этапа процесса, поскольку это увеличивает концентрацию Ni и Co в растворе, содержащем Ni и Co, после выщелачивания.

Такого процесса, при котором избегают растворения Cu, достигают регулированием окислительно-восстановительного потенциала кислотного раствора ниже 200 мВ по сравнению с Ag/AgCl и поддержанием pH раствора кислоты ниже 4. В другом таком процессе Co и Ni избирательно выщелачиваются из Cu в присутствии реагентов, содержащих серу, что приводит к получению раствора, содержащего Co и Ni, и остатка от выщелачивания, содержащего Cu.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения упомянутый способ включает этап очистки между этапом 3 и этапом 4, на котором раствор, содержащий Ni и Co с этапа 3, также содержит Cu, и/или Fe, и/или Al, и на этом этапе очистки Cu и/или Fe и/или Al удаляют из раствора, содержащего Ni и Co. Удаление одной или нескольких примесей может быть выполнено до разделения твердой и жидкой фаз на этапе 3.

Удаление Fe может быть осуществлено путем наложения окислительных условий на раствор, чтобы осадить соединение Fe^{3+} , предпочтительно с использованием O_2 или H_2O_2 в качестве окислителя.

Удаление Cu может быть осуществлено стандартными способами, известными специалисту в данной области техники, такими как цементация или ионный обмен.

Al может быть удален стандартными способами, известными специалисту в данной области техники, такими как экстрагирование растворителем или гидролиз.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения раствор, содержащий Ni и Co с этапа 3, также содержит Mn, при этом процесс включает этап удаления Mn между этапом 3 и этапом 4, на котором Mn удаляют из раствора, содержащего Ni и Co. Mn может быть удален из такого раствора, содержащего Ni и Co, например, экстрагированием растворителем или окислительным осаждением в виде соеди-

нения Mn^{4+} .

Следует отметить, что кристаллизация на этапе 4 процесса включает одновременную сокристаллизацию соединения Ni и Co, соответственно, одновременную сокристаллизацию соединения Ni и Co и соединения Mn.

Предпочтительно упомянутый способ не включает этапа экстрагирования растворителем или ионного обмена, на котором Ni и/или Co извлекаются из раствора, содержащего Ni и Co. Это является противоположностью традиционно используемым процессам, в которых Ni и/или Co извлекают из растворов, содержащих Ni и Co, специально применяя упомянутые способы для получения достаточно чистых солей Co и/или Ni. Следовательно, преимущество этого способа заключается в том, что не требуются дорогостоящие химические вещества, такие как твердые ионообменные вещества или растворители для экстрагирования растворителем, а также вымывающие их вещества, по сравнению с извлечением большей части металлов способом, в котором требуемые элементы Ni и Co, и, возможно, Mn, будут извлечены из раствора. С другой стороны, всегда остается возможность добавить этапы очистки перед заключительным этапом кристаллизации для удаления определенных металлов из раствора, содержащего Ni и Co. Например, если целью является получение чистых кристаллов никеля, кобальт может быть удален до кристаллизации.

В качестве дополнительного преимущества, этап кристаллизации, этап 4, предлагает этап очистки от микропримесей, которые все еще присутствуют в растворе после этапа 3 и возможных этапов рафинирования. Кроме того, кристаллизация также предлагает этап очистки от остаточного Li. При низком соотношении Li:M, Li предпочтительно передается в жидкий раствор во время кристаллизации Ni и/или Co. Остаточным Li является Li, который не был удален на этапе 2 и, следовательно, может присутствовать в растворе, содержащем Ni и Co, полученном на этапе 3.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения перед этапом 4 процесса отношение Ni к Co в растворе, содержащем Ni и Co, доводят до желаемого значения путем добавления Ni и/или Co в растворенной форме или в виде одного или нескольких соединений, которые растворимы в растворе, содержащем Ni и Co. Таким образом можно получить кристаллизованный продукт, который уже имеет желаемое соотношение Ni к Co для выбранного конкретного активного катодного материала, что потенциально позволяет избежать дополнительных этапов процесса или очистки во время производства этих материалов.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения перед этапом 4 процесса соотношение Ni, Co и Mn в растворе, содержащем Ni и Co, доводят до желаемого значения путем добавления одного или нескольких из Ni, Co и Mn в растворенной форме или в виде одного или нескольких соединений, растворимых в растворе, содержащем Ni и Co. Таким образом может быть получен кристаллизованный продукт, который уже имеет желаемое соотношение Ni, Co и Mn для выбранного конкретного активного катодного материала, что потенциально позволяет избежать дополнительных этапов процесса или очистки во время производства этих материалов.

Наличие Mn в исходном материале является факультативным. Принимая во внимание низкую стоимость и хорошую доступность подходящих Mn-содержащих химикатов, даже раствор, содержащий Ni и Co без Mn, может быть использован для получения исходного продукта для активных материалов для Ni-Co-Mn-содержащих аккумуляторных батарей с добавлением в дальнейшем источника Mn.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения раствор, содержащий Ni и Co, в г/л содержит больше никеля, чем кобальта.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения раствор, содержащий Ni и Co, в г/л содержит больше Ni, чем суммарное содержание Co и Mn.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения упомянутый способ включает этап очистки между этапом 3 и этапом 4, на котором Co избирательно удаляют из раствора, содержащего Ni и Co, что приводит к обедненному кобальтом раствору, содержащему никель, пригодному для получения кристаллов никеля.

В другом варианте осуществления упомянутого способа, исходный материал содержит Ni, Co, Li, Al, F и один или больше из Cu и Fe, при этом процесс пирометаллургической плавки на этапе 2 представляет собой восстановительную плавку упомянутого исходного материала с флюсующими добавками, при этом фаза, содержащая Ni и Co, представляет собой сплав, содержащий большую часть Ni, Co, Cu и по меньшей мере часть Fe, и при этом упомянутый сплав обеднен Li, Al и F.

Под основной частью подразумевается по меньшей мере 50%, предпочтительно 75% и более предпочтительно 90% или более от общего количества Ni, Co и Cu, которое присутствовало в исходном материале.

Подробное описание

На фигурах и в последующем подробном описании подробно описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, чтобы сделать возможным практическое применение настоящего изобретения. Несмотря на то, что настоящее изобретение описано со ссылкой на эти конкретные предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается этими предпочтительными вариантами осуществления. Но, напротив,

настоящее изобретение охватывает множество альтернативных вариантов, модификаций и эквивалентов, что станет понятным из рассмотрения приведенного ниже подробного описания.

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано приведенными ниже примерами:

Пример 1.

Аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы перерабатывались в 60-литровом глиноземном тигле. Аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы содержали 10% (мас.) Al, 2% (мас.) Fe, 4% (мас.) Mn, 4% (мас.) Co, 9% (мас.) Cu, 13% (мас.) Ni, 2,5% (мас.) Li, 25% (мас.) C. Остальное представляло собой, например, такие элементы, как водород, кислород и фтор.

Исходный шлак нагревали до температуры 1450°C в индукционной печи. По достижении этой температуры в жидкий шлак постепенно в течение 2 ч добавляли смесь аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы и флюсующих добавок. В течение этого времени добавляли 50 кг аккумуляторных батарей, 10 кг известняка и 5 кг песка. Отношение Li:M составляло 1,53 для исходного материала, включая аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы, пусковой шлак и флюсующие добавки, как описано. O₂ продували со скоростью 220 л/ч над ванной во время загрузки сырья для сжигания любого металлического Al и углерода в аккумуляторных батареях. После завершения добавления через ванну продували CO со скоростью 300 л/ч в течение 1 ч для достижения желаемой степени восстановления. Таким образом, образовывались фаза шлака и фаза в сплаве. Образцы брали из шлака и сплава, и фазы разделяли после охлаждения. Состав образовавшихся фаз приведен в табл. 1.1, остальная масса представляла собой отходящие газы. На этом этапе пирометаллургической плавки выход Li составлял 100%.

Таблица 1.1: Подробный материальный баланс процесса плавки с составами в % (мас.).

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
Исходный шлак	20	20	13	19	-	3	0,2		0,1	4	
Известняк	10	-	2,2	38,0	-	-	-	-	-	-	11,7
Песок	5	-	46,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Выход	Масса (кг)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	
Сплав	15	<0,1	<0,1	<0,1	6,6	5,8	13,6	30,0	43,5	<0,1	
Шлак	43	19,8	11,8	17,6	0,1	4,0	0,2	<0,1	0,1	3,0	
Распределение (%)		Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	
Сплав		<0,1	<0,1	<0,1	92,0	33,3	95,9	99,1	99,1	<0,1	
Шлак		100,0	100,0	100,0	8,0	66,7	4,1	0,9	0,9	100,0	

Часть фазы в сплаве, полученной в процессе плавки, повторно плавил в инертной атмосфере и распыляли в струе воды. Это дало порошковую фракцию со средним диаметром частиц 0,2 мм.

600 г распыленного порошка добавляли в стеклянный химический стакан, наполненный 3,2 л воды. Мешалка использовалась для суспендирования порошка и распределения газообразного кислорода, который вводили на дно химического стакана. Во время выщелачивания кислород действует как окислитель. Указанную смесь нагревали и выдерживали при температуре 80°C. Для растворения порошка в течение 8 ч подавали 1,05 л серной кислоты (998 г/л). Через 9 ч завершился этап выщелачивания, в ходе которого растворялся по существу весь металл. Химический стакан охлаждали, а содержимое фильтровали. Объем полученного фильтрата от выщелачивания составлял 4,05 л, и этот фильтрат содержал 60 г/л Ni, 19 г/л Co, 8,0 г/л Mn, 38 г/л Cu, 9,1 г/л Fe, <0,1 г/л Al при соотношении Li:M, равном 0.

Затем Cu избирательно удаляли из этого раствора посредством цементации порошком Ni. Это осуществляли путем медленной перекачки выщелачивающего раствора в другой нагретый химический стакан с перемешиваемым содержимым с одновременным добавлением 184 г металлического порошка Ni в тот же самый химический стакан. Во время этого процесса Ni обменивается с Cu в растворе. После фильтрации получили смешанный осажденный из раствора медно-никелевый осадок и раствор без меди.

На следующем этапе осаждением в виде гидроксида удаляли Fe. Это осуществляли повторным нагреванием раствора без меди до температуры 80°C. Газообразный кислород вдували в химический стакан с перемешиваемым содержимым и в течение 3 ч добавляли 135 г NiCO₃. В этих условиях в осадок выпал Fe(OH)₃. После фильтрации получали обогащенный железом фильтровальный осадок и 3,9 л фильтрата. Фильтрат содержал 108 г/л Ni, 18 г/л Co, 7,7 г/л Mn, <0,01 г/л Cu, <0,01 г/л Fe, <0,1 г/л Al.

Затем концентрации Co, Mn и Ni корректировали для достижения желаемого соотношения Ni, Co и Mn перед окончательной кристаллизацией смешанного сульфата Ni-Co-Mn. В этом примере авторы стремились к молярному соотношению Ni:Co:Mn 6:2:2. Это достигалось повторным нагревом раствора в химическом стакане с перемешиваемым содержимым при температуре 80°C с добавлением 323 г гептагидрата сульфата кобальта и 336 г кристаллов моногидрата сульфата марганца. Также на этом этапе добавляли 1,3 л воды для получения фильтрата, содержащего 80 г/л Ni, 27 г/л Co, 26 г/л Mn, <0,01 г/л Cu, <0,01 г/л Fe, <0,1 г/л Al.

Испарительную кристаллизацию осуществляли при температуре 45°C и в вакууме. В конце этапа

кристаллизации получали смешанные кристаллы сульфата никеля, кобальта и марганца. Кристаллы содержали 16,1% Ni, 4,6% Co, 3,5% Mn, <0,002% Cu, <0,002% Fe, <0,002% Al. Остальное состояло из сульфатов и гидратной воды.

Пример 2.

Предварительно механически обработанные отходы производства катодной фольги, называемые черной массой, сначала подвергаются предварительной термической обработке в присутствии восстановителя С для удаления Li перед выщелачиванием. Черная масса содержала 33% Ni, 11% Co, 10% Mn, <0,1% Cu, <0,1% Fe, 0,4% Al, 6,1% Li. Остальное представляло собой, например, такие элементы, как кислород, углерод и фтор. Отношение Li:M исходного материала составляло 0,94.

300 г черной массы, предварительно механически обработанных отходов производства катодной фольги указанного выше состава, смешивали с 15,6 г углерода и 244,8 г $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эту смесь загружали в поддон и нагревали до температуры 700°C в электрической печи, при этом печь постоянно продували потоком N_2 . Температуру 700°C поддерживали в течение 6 ч. За это время оксиды Ni, Mn и Co (частично) восстановились и образовалась водорастворимая соль Li, то есть Li_2CO_3 и/или LiCl. Через 6 ч печь со смесью охлаждали до комнатной температуры в атмосфере N_2 .

350 г полученной смеси добавляли в стеклянный химический стакан, наполненный 1 л воды. Для суспендирования порошка использовалась мешалка. Указанную смесь нагревали и выдерживали при температуре 80°C. 32 мл серной кислоты (970 г/л) медленно подавались в течение 3 ч для оптимизации растворения Li. Через 5 ч химический стакан охлаждали, а содержимое фильтровали. В конце пиролиза и промывки получили 261 г концентрата, содержащего Ni, Co и Mn, и 1,3 л фильтрата Li. Массовый баланс этих операций предварительной обработки показан в табл. 2.1. На этом этапе удаляется 88% Li.

Таблица 2.1: Подробный материальный баланс операций пиролиза и промывки.

Состав концентрата Ni-Co-Mn основывается на остатке после сушки.

Подаваемое количество	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al	Li
Фильтрат Li (г/л)	0,1	0,05	0,2	<0,05	<0,05	<0,05	10,5
Концентрат Ni-Co-Mn (% (мас.))	30	10	9	<0,1	<0,1	0,4	0,7

Затем 261 г концентрата Ni, Mn, Co добавляли в стеклянный химический стакан, наполненный 0,8 л воды. Для суспендирования порошка использовалась мешалка. Указанную смесь нагревали и выдерживали при температуре 80°C. 241 мл серной кислоты (998 г/л) медленно подавали в течение 3 ч для растворения порошка. В конце выщелачивания добавляли 56 мл 35% перекиси водорода в качестве восстановителя. В совокупности, через 4 ч этап выщелачивания, в ходе которого по существу весь металл растворился, был завершен. Химический стакан охлаждали, а содержимое фильтровали. Получили 1,02 л фильтрата от выщелачивания, и этот раствор содержал 76 г/л Ni, 25 г/л Co, 23 г/л Mn, <0,01 г/л Cu, <0,01 г/л Fe, 0,7 г/л Al, 1,5 г/л Li при соотношении Li:M 0,10.

Затем pH фильтрата увеличивали с целью избирательного удаления Al из этого раствора. Сначала фильтрат от выщелачивания нагревали в стеклянном химическом стакане и выдерживали при температуре 80°C. Для получения однородного раствора использовалась мешалка. К выщелачивающему раствору добавляли 8,5 г CoCO_3 . Через 3 ч Al удалялся из раствора до очень низкого уровня, и содержимое фильтровали.

Очищенный раствор содержал 76 г/л Ni, 27 г/л Co, 23 г/л Mn, <0,05 г/л Cu, <0,05 г/л Fe, <0,05 г/л Al, 1,5 г/л Li.

Испарительную кристаллизацию осуществляли при температуре 60°C. В результате образовывались смешанные кристаллы сульфата никеля, кобальта и марганца. Кристаллы содержали 15,7% Ni, 5,2% Co, 2,3% Mn, <0,002% Cu, <0,002% Fe, <0,002% Al, <0,01% Li. Остальное состояло из сульфатов и гидратной воды.

Пример 3.

Обрабатывали 200 г никель-кобальт-алюминиевого (NCA) лома катодного производства. Производственный лом содержал 48% Ni, 9% Co, <0,1% Mn, 2% Al, 7% Li. Остальное представляло собой, например, такие элементы, как кислород. Отношение Li:M в исходном материале составляло 1,04.

200 г производственного катодного лома добавляли в реактор объемом 2 л с 1 л воды. Эту смесь перемешивали и нагревали до температуры 80°C на нагревательной плите. В течение 6 ч добавляли 220 мл серной кислоты с концентрацией 987 г/л. В таких условиях Li растворялся, а трехвалентный Co и Ni не растворялись. Через 6 ч смесь твердого вещества и жидкости фильтровали на воронке Бюхнера. Было извлечено около 1,1 л фильтрата. В результате этой операции большая часть лития выщелачивалась и присутствовала в фильтрате. Получили 107 г обедненного литием остатка, обогащенного Ni и Co. Состав фильтрата и остатка после сушки можно найти в табл. 3.1. Выход при удалении Li составляет более 99% на этапе избирательного выщелачивания Li.

Таблица 3.1: Подробный материальный баланс операции предварительной гидрометаллургической обработки

	Ni	Co	Mn	Al	Li
Фильтрат (г/л)	35	5,3	<0,05	1,6	13
Концентрат Ni-Co (% (мас.))	54	10	<0,1	2	0,1

Концентрат Ni-Co добавляли в стеклянный химический стакан, наполненный 0,4 л воды. Для суспендирования порошка использовалась мешалка. Указанную смесь нагревали и выдерживали при температуре 80°C. 130 мл концентрированной серной кислоты (998 г/л) медленно подавали для растворения порошка. В процессе выщелачивания добавляли 77 мл 35% перекиси водорода в качестве восстановителя. Через 8 ч этап выщелачивания завершался. Химический стакан охлаждали, а содержимое фильтровали. Выщелачивающий раствор (550 мл) содержал 102 г/л Ni, 19 г/л Co, <0,05 г/л Mn, 3,8 г/л Al, 0,2 г/л Li с соотношением Li:M 0,01.

Затем выщелачивающий раствор нагревали до температуры 80°C в стеклянном химическом стакане. При достижении указанной температуры добавляли 16,4 г NiCO₃ и 2,7 г CoCO₃. Для получения однородного раствора использовалась мешалка. При этом Ni и Co растворялись, а Al избирательно осаждался и удалялся из раствора. Очищенный фильтрат содержал 112 г/л Ni, 21 г/л Co, <0,05 г/л Mn, <0,05 г/л Al, 0,2 г/л Li.

Затем концентрации Ni и Co корректировались для достижения желаемого отношения Ni к Co перед окончательной кристаллизацией смешанных кристаллов сульфатов Ni-Co. В этом случае авторы стремились к молярному соотношению Ni:Co 6:2. Это достигалось повторным прогреванием раствора в химическом стакане с перемешиваемым содержимым при температуре 80°C с добавлением 45 г кристаллов гептагидрата сульфата кобальта. Также на этой стадии добавляли 100 мл воды для получения фильтрата, содержащего 96 г/л Ni, 32 г/л Co, <0,05 г/л Mn, <0,05 г/л Al, 0,2 г/л Li.

Испарительную кристаллизацию осуществляли при температуре 20°C. В результате образовывались смешанные кристаллы никеля, кобальта и сульфата. Кристаллы содержали 17,6% Ni, 5,8% Co, <0,001% Mn, <0,001% Al, 0,001% Li. Предполагается, что образовывалась смесь NiSO₄·6H₂O и CoSO₄·7H₂O, а остальное состояло из сульфатов и гидратной воды. Массовое отношение Ni к Co составляет 3,03, что подтверждает желаемое молярное соотношение.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлов M из исходного материала, содержащего литий-ионные аккумуляторные батареи или продукты на их основе, где M охватывает Ni и Co, включающий этапы:

этап 1: удаление Li в количестве, превышающем максимальное значение из (1) 30% Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, и (2) процентное содержание Li, присутствующего в упомянутом исходном материале, заданное для получения отношения Li:M 0,70 или менее на последующем этапе кислотного выщелачивания, с использованием одного или нескольких из следующего:

процесс пирометаллургической плавки с использованием шлакообразователей, в результате чего получают одно или более из литийсодержащей фазы шлака и литийсодержащих отходящих газов, и обедненную литием фазу, содержащую никель-кобальт, подвергаемую кислотному выщелачиванию;

процесс термической обработки с использованием восстанавливающего агента, в результате чего получают Ni-Co-содержащий остаток, содержащий по меньшей мере одно водорастворимое соединение Li, и удаление упомянутого по меньшей мере одного соединения Li путем промывки водным раствором, таким образом получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию;

процесс гидрометаллургического выщелачивания с использованием водного или кислотного раствора, тем самым выщелачивая Li из упомянутого исходного материала, в котором Ni и Co являются, по меньшей мере, частично нерастворимыми, и разделение твердой и жидкой фаз, таким образом получая обедненный литием Ni-Co-содержащий остаток, подвергаемый кислотному выщелачиванию;

этап 2: последующее выщелачивание с использованием соответственных количеств обедненного литием Ni-Co-содержащего материала, полученного на этапе 1, и минеральной кислоты, таким образом получая раствор, содержащий Ni и Co; и

этап 3: кристаллизация гидроксидов или солей Ni и Co, причем этап 3 осуществляют путем снижения температуры раствора, содержащего Ni и Co, и/или путем кристаллизации вытеснением растворителя.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что M охватывает также и Mn, при этом на этапе кристаллизации выполняют кристаллизацию также и Mn путем снижения температуры раствора, содержащего Ni и Co, и/или путем кристаллизации вытеснением растворителя.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс термической обработки на этапе 1 осуществляют при температуре выше 250°C.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что этап удаления упомянутого по меньшей мере одного водорастворимого соединения Li промывкой водным раствором осуществляют при pH 2,5 или

выше.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что упомянутое по меньшей мере одно водорастворимое соединение Li этапа 1 содержит одно или несколько из Li_2O , Li_2CO_3 , LiHCO_3 , LiCl , Li_2SO_4 , LiF , LiOH .

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что минеральная кислота представляет собой одну или более из HNO_3 , H_2SO_4 и HCl .

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что Ni-Co-содержащую фазу процесса пирометаллургической плавки этапа 1 измельчают до гранулометрического состава со средним диаметром 10 мм или меньше, предпочтительно 1 мм или меньше и более предпочтительно 0,5 мм или меньше.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что раствор, содержащий Ni и Co с этапа 2, также содержит Cu, и/или Fe, и/или Al, при этом упомянутый способ включает этап очистки между этапом 2 и этапом 3, на котором Cu, и/или Fe, и/или Al удаляются из раствора, содержащего Ni и Co.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что раствор, содержащий Ni и Co с этапа 2, также содержит Mn, при этом упомянутый способ включает этап удаления Mn между этапом 2 и этапом 3, на котором Mn удаляют из раствора, содержащего Ni и Co.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что перед этапом 3 отношение Ni к Co в растворе, содержащем Ni и Co, доводят до желаемого значения путем добавления Ni и/или Co в растворенной форме или в виде одного или нескольких соединений, растворимых в растворе, содержащем Ni и Co.

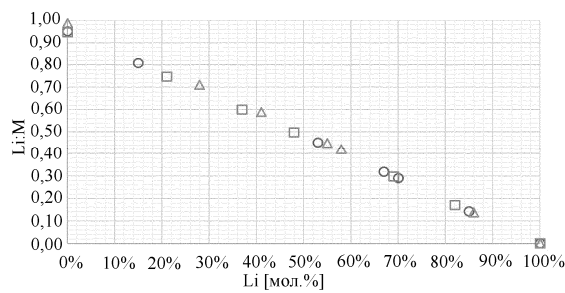
11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что перед этапом 3 отношение Ni:Co:Mn в растворе, содержащем Ni и Co, доводят до желаемого значения путем добавления одного или нескольких из Ni, Co и Mn в растворенной форме или в виде одного или нескольких соединений, растворимых в растворе, содержащем Ni и Co.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что раствор, содержащий Ni и Co, в г/л содержит больше никеля, чем кобальта.

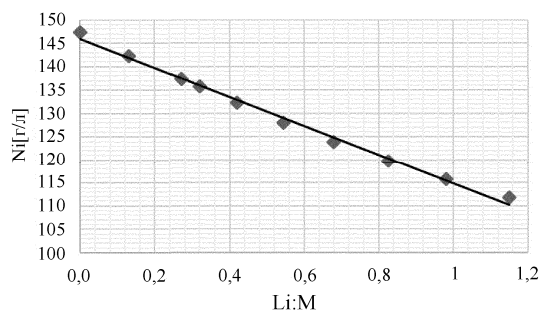
13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что раствор, содержащий Ni и Co, в г/л содержит больше Ni, чем суммарное содержание Co и Mn.

14. Способ по любому из пп.1-13, включающий этап очистки между этапом 2 и этапом 3, на котором Co избирательно удаляют из раствора, содержащего Ni и Co, что приводит к обедненному кобальтом раствору, содержащему Ni, пригодному для получения кристаллов Ni.

15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что исходный материал содержит Ni, Co, Li, Al, F и один или больше из Cu и Fe, при этом процесс пирометаллургической плавки на этапе 1 представляет собой восстановительную плавку упомянутого исходного материала с флюсующими добавками, при этом фаза, содержащая Ni-Co, представляет собой сплав, содержащий большую часть Ni, Co, Cu и по меньшей мере часть Fe, и при этом упомянутый сплав обеднен Li, Al и F.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2