

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044283**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.11

(21) Номер заявки
202290372

(22) Дата подачи заявки
2019.07.26

(51) Int. Cl. **C22B 1/00** (2006.01)
C22B 3/02 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЕВЫХ БАТАРЕЙ**

(43) **2022.04.21**

(86) **PCT/EP2019/070286**

(87) **WO 2021/018372 2021.02.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЮЗЕНФЕЛЬД ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
**Ханиш Кристиан, Эльверт Тобиас,
Брюкнер Лиза (DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2019024212**
US-A1-2004028585
WO-A1-2019149698

PRATIMA MESHARAM ET AL. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review", **HYDROMETALLURGY.**, NL, Vol. 150, 01 December 2014, (2014-12-01), pages 192-208 DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012 ISSN: 0304-386X, XP055589240, the whole document

(57) Способ переработки литиевых батарей, включающий стадии: (a) вскрытие измельченного материала (10), который содержит измельченные компоненты электродов литиевых батарей, концентрированной серной кислотой (12) при температуре вскрытия (T_A) по меньшей мере 100°C, в частности по меньшей мере 140°C, так что возникают отходящий газ (14) и вскрытый материал (16), (b) отведение отходящего газа (14) и (c) жидкостное химическое извлечение по меньшей мере одного металлического компонента вскрытого материала (16).

B1

044283

044283

B1

Изобретение относится к способу переработки литиевых батарей. По второму объекту изобретение относится к утилизационной установке для переработки литиевых батарей.

Литиевые батареи представляют собой батареи, в которых электрическая энергия запасается в результате электрохимической реакции на основе лития. Литиевые батареи находят широкое применение. Но утилизация литиевых батарей составляет проблему. Так, до сих пор было невозможно утилизировать графит, который содержится в электродах, с таким качеством, чтобы он мог бы вновь использоваться для изготовления литиевых батарей. Проблему составляет также утилизация лития. К тому же, как правило, утилизация кобальта, никеля, марганца, которые могут содержаться в литиевых батареях, возможна только до такой чистоты, что использование их в новых литиевых батареях становится экономически нецелесообразным. В общем и целом получается, что эффективность рециклинга материалов у известных способов утилизации составляет ниже 50 мас.% от всего содержимого элемента батареи.

Из US 2004/0028585 A1 известен способ извлечения ванадия из литий-металлических полимерных батарей. При этом согласно одному варианту измельченный материал обрабатывают 30-процентной разбавленной серной кислотой. После этого из полученного водосодержащего раствора выделяют ванадий в виде пентаоксида ванадия. Подобный способ целесообразно применять только тогда, когда содержание ванадия в измельченном материале является достаточно высоким. Но, например, это не так в часто применяемых литий-ионных батареях. Кроме того, дополнительные металлические компоненты, например, кобальт, никель и марганец, можно извлечь лишь с трудом. Применять концентрированную серную кислоту, помимо всего прочего, не рекомендуется из соображений безопасности.

Из US 2017/0077564 A1 известен способ ресайклинга литий-ионных батарей, при котором измельченный материал выщелачивают разбавленной серной кислотой и водным раствором перекиси водорода. Недостаток такого способа состоит в том, что он требует больших затрат для того, чтобы достичь наибольших степеней извлечения.

В статье "Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries" Наила (Nayl) и др., *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, том 10, стр. 3632-3639, также описывается способ выщелачивания литиевых батарей, в котором применяют разбавленную серную кислоту и перекись водорода. Было найдено, что степень выщелачивания с ростом концентрации серной кислоты сначала возрастает, а выше 3 М падает. Наибольшая испытанная концентрация составляет 4 М.

В основу изобретения положена задача улучшения утилизации литиевых батарей.

Изобретение решает проблему посредством способа переработки литиевых батарей со следующими стадиями: (а) вскрытие измельченного материала, который содержит измельченные компоненты электродов литиевых батарей, в частности, концентрированной серной кислотой, так что образуются отходящий газ и вскрытый материал, (б) отведение отходящего газа и (с) жидкостное химическое извлечение по меньшей мере одного металлического компонента вскрытого материала, в частности, по меньшей мере одного металлического компонента (предпочтительно - двух, трех, четырех или более металлических компонентов), который выбран из перечня, который включает кобальт, литий, марганец, никель и титан.

Вскрытие предпочтительно проводят при температуре вскрытия по меньшей мере 100°C, предпочтительно по меньшей мере 120°C, особенно предпочтительно по меньшей мере 140°C. Но также возможно, что температура вскрытия составляет ниже 100°C.

Согласно второму объекту изобретение решает проблему посредством утилизационной установки для переработки литиевых батарей, в частности, отработанных литиевых батарей, содержащей (а) реактор для вскрытия измельченного материала, который содержит измельченные компоненты электродов литиевых батарей, концентрированной серной кислотой при температуре вскрытия по меньшей мере 100°C, (б) устройство подачи серной кислоты для подачи серной кислоты к измельченному материалу и (с) отводное устройство, которое предназначено для отведения отходящего газа из реактора. В частности, отводное устройство выполнено так, что оно является непроницаемым для фтороводорода. Другими словами, фтороводород не может улетучиваться в окружающую среду.

Преимущество изобретения состоит в том, что при вскрытии измельченного материала серной кислотой, под которой предпочтительно подразумевается концентрированная серная кислота, фтор, который может присутствовать в измельченном материале, может быть полностью вытеснен. Фтористые соединения могут образовывать фтороводород, который по соображениям техники безопасности является чрезвычайно проблематичным. Кроме того, фтороводород проявляет сильное корродирующее действие. При вскрытии измельченного материала серной кислотой фтор удаляют из измельченного материала, так что последующие технологические стадии могут быть проведены с небольшими предосторожностями, с незначительным износом материала. Многие способы разделения (например, способы мембранного разделения, электролиз с биполярной мембраной) совершенно невозможно проводить в жидкостях с высоким содержанием фтора, однако благодаря этой предварительной обработке становятся возможными. Кроме того, не могут возникать никакие загрязнения фторсодержащими веществами, так что, как правило, другие компоненты измельченного материала могут быть извлечены с высокой чистотой.

Кроме того, предпочтительно, чтобы аккумуляторный графит мог быть утилизирован с настолько высокой чистотой, что его можно было бы использовать для получения новых электродов.

Кроме того, полезно, чтобы способ, как правило, мог быть осуществлен так, чтобы литий извлекал-

ся с достаточно высокой чистотой для того, чтобы он мог быть пригоден для изготовления новых литиевых батарей. Также кобальт, никель и/или марганец, если содержатся в измельченном материале, часто выделяют с высокой чистотой для обеспечения возможности нового использования в батарее.

В частности, предпочтительно, чтобы во многих случаях могла быть достигнута эффективность рециклинга в отношении элемента батареи свыше 50 мас. %.

Следует отметить, что вышеуказанные преимущества могут проявляться, но не обязательно должны быть достигнуты.

Известные способы сосредоточены на извлечении кобальта и никеля, так как они составляют наиболее ценные материалы в отработанных литиевых батареях. Приходилось мириться с тем, что не могут быть извлечены другие компоненты отработанных литиевых батарей, например, графит и/или литий. В известных способах извлечение фтора не находится на переднем плане, поскольку его ценность при продаже сравнительно невысока.

Особенно предпочтительно, что способ по изобретению может быть в большинстве случаев осуществлен так, что, в отличие от пирометаллургических способов, он обеспечивает явно меньший расход энергии. В частности, способ согласно предпочтительному варианту осуществления не включает никакой пирометаллургической технологической стадии.

Из DE 10 2015 207 843 A1 известно, что предпочтительным является высушивание батарей после измельчения при низкой температуре для предотвращения возможного образования фторорганических веществ. При таком высушивании удаляют органические карбонаты, которые имеются в электролитах. Поэтому фтористые соединения остаются в измельченном материале. Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, там выполняют вскрытие измельченного материала, который содержит по меньшей мере одно фтористое соединение.

В рамках данного описания под способом переработки литиевых батарей понимают, в частности, способ, при котором извлекают металлические компоненты литиевых батарей. В этом смысле способ по изобретению также представляет собой способ извлечения металлических компонентов из литиевых батарей. Например, эти металлические компоненты представляют собой литий и/или металлы побочных подгрупп Периодической системы, в частности, металлы шестой, седьмой и восьмой подгрупп. Металлами побочных подгрупп предпочтительно являются марганец, и/или кобальт, и/или никель. Кроме того, предпочтительно, когда извлекают медь и/или титан.

В рамках данного описания под литиевой батареей понимают, в частности, аккумулятор, в котором протекает электрохимическая реакция лития и/или ионов лития и/или соединения лития. Батарея содержит по меньшей мере гальванические элементы.

Предпочтительно, литиевые батареи по меньшей мере частично представляют собой литий-ионные батареи. Особенно предпочтительно, измельченный материал содержит по меньшей мере 40 массовых процентов, в частности, по меньшей мере 60 массовых процентов, литий-ионных батарей. Литий-ионные батареи содержат фторсодержащий жидкий электролит, который весьма осложняет переработку литиевых батарей.

Содержание фтора в измельченном материале предпочтительно составляет менее 7 массовых процентов, в частности, менее 5 массовых процентов.

Предпочтительно, содержание фтора в измельченном материале составляет по меньшей мере 0,5 массового процента, в частности, по меньшей мере 1 массовой процент.

Под утилизационной установкой понимают, в частности, такое устройство, посредством которого отделяют 1, 2, 3 или более металлических компонентов литиевых батарей от других компонентов литиевой батареи, так что возможна последующая их переработка.

Когда в последующем описании приведены величины температуры, то они всегда относятся к средней температуре в соответствующем объекте. Например, под вскрытием при температуре вскрытия по меньшей мере 100°C понимают, в частности, что температура смешанного с серной кислотой измельченного материала составляет в среднем 100°C. Несущественно, что могут иметь место локальные более высокие или более низкие температуры. Если не указана точная температура, то соответствующая технологическая стадия предпочтительно проводится при комнатной температуре и давлении окружающей среды в атмосфере окружающей среды.

Когда применяют неопределенный артикль, то это следует понимать так, что имеется по меньшей мере один соответствующий объект. В качестве примера, утилизационная установка может иметь ровно один измельчительный блок, но также два, три или более измельчительных блоков.

Под вскрытием, в частности, понимают, что не используют разбавленную серную кислоту. В частности, в по меньшей мере один момент времени реакции концентрация серной кислоты составляет выше 90%, в частности 95%, особенно предпочтительно 98%.

В частности, вскрытие проводят таким образом, что удаляют фтор в виде газообразных фтористых соединений. В частности, вскрытие проводят так, что фтористые компоненты в измельченном материале переходят в отходящий газ в форме фтороводорода. Иначе говоря, в смеси из измельченного материала и серной кислоты имеется столь мало воды, что концентрация водорастворимого фторида составляет ниже 100 миллиграммов на килограмм вскрытого материала, в частности, ниже 10 миллиграммов на кило-

грамм вскрытого материала.

Под тем признаком, что измельченный материал вскрывают в концентрированной серной кислоте, понимают, в частности, то, что на протяжении интервала времени осуществления способа концентрация серной кислоты настолько высока, что достигается вышеуказанная концентрация водорастворимых фторидов на килограмм вскрытого материала. Концентрация серной кислоты при осуществлении способа предпочтительно составляет по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере 98%. В отличие от использования неконцентрированной серной кислоты, применение концентрированной серной кислоты приводит к тому, что во вскрытом материале почти не содержится фторид.

В частности, вскрытие не является выщелачиванием, так как выщелачивание всегда проводят водной жидкостью.

В частности, вскрытый материал является твердым. В отличие от способов, в которых не применяют концентрированную серную кислоту, продукты реакции, то есть, в частности, сульфаты металлов, не растворены в воде и остаются в виде твердых веществ.

Под измельченным материалом понимают, в частности, материал, который получен измельчением литиевых батарей или по меньшей мере одной составной части литиевых батарей, в частности электродов, и, возможно, последующей обработкой, например, высушиванием. Так, после измельчения могут следовать многие стадии разделения для отделения измельченных металлических пленок (фольги), полимерных пленок или компонентов оболочки элемента и модулей. Полезно, когда измельченный материал содержит самое большее 10 мас.%, предпочтительно самое большее 5 мас.%, полимерных материалов и/или металлических примесей. Измельченный материал может содержать порошкообразные компоненты электродов литиевых батарей. Вообще говоря, вместо измельченного материала также может быть использован неизмельченный материал, в частности, материал электродов. Однако полезно, когда этот материал электродов измельчен.

В частности, измельченный материал может быть материалом, который не был подвергнут пирометаллургической обработке, в частности ни обжигу, ни горению. Правда, также было бы возможным и охватывается изобретением, что измельченный материал был подвергнут пирометаллургической обработке.

Под отведением отходящего газа понимают, в частности, что отходящий газ отводят от места вскрытия, по меньшей мере, в как можно большем количестве. Возможно, что отходящий газ отсасывают. Отходящий газ, как правило, содержит фтористое соединение, в частности, фтороводород. Возможно, но не обязательно, что фтороводород удаляют из отходящего газа, в частности, осаждением, в частности, соединением кальция. Также возможно, что отходящий газ направляют в химический процесс.

Под жидкостным химическим извлечением понимают, в частности, что вещество, которое при давлении 1013 гПа и комнатной температуре является жидким или находится в жидком состоянии, когда его добавляют к вскрытому материалу или к веществу, которое происходит из вскрытого материала, в результате чего по меньшей мере отделяют вещество, которое содержит металл или само представляет собой металл.

Серная кислота предпочтительно является по меньшей мере 90%-ной, в частности, предпочтительно по меньшей мере 95%-ной. Однако возможно, что к измельченному материалу добавляют серную кислоту с меньшей концентрацией. В этом случае температура вскрытия предпочтительно является температурой, которая необходима, чтобы из серной кислоты испарилось такое количество воды, что она имела бы концентрацию по меньшей мере 90%, в частности, по меньшей мере 95%. Процентные величины всегда относятся к массовому проценту.

Вскрытие измельченного материала предпочтительно включает стадию смешения измельченного материала с серной кислотой. Смешение может включать обрызгивание серной кислотой и/или принудительное смешение, например, экструдирование, замешивание или перемешивание.

Температура вскрытия предпочтительно является меньшей, чем температура кипения серной кислоты, чтобы предотвратить испарение серной кислоты. Поэтому температура вскрытия предпочтительно составляет ниже 335°C. Температура вскрытия предпочтительно является меньшей, чем температура разложения связующего, которым активный материал связан с его носителем. Альтернативно, температура вскрытия является более высокой, чем температура разложения связующего. Тем самым избегают того, что связующее будет загрязнять графит. Однако следует указать на то, что возможно, но необязательно, чтобы измельченный материал содержал соответствующее связующее. Особенно предпочтительно, температуры составляют в интервале от 150 до 250°C.

Во избежание окисления графита - как и на других технологических стадиях - вскрытие может быть проведено в защитном газе, например, азоте или аргоне. Возможно, но необязательно, что другие технологические стадии также проводят в защитном газе.

Как и другие технологические стадии, вскрытие может быть проведено в непрерывном (периодическом) или непрерывном режиме.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления вскрытый материал содержит самое большее 15% воды, в частности, менее 10% воды, предпочтительно менее 5% воды. Если вода почти не присутствует или ее вообще нет, фтор улетучивается в виде фтороводорода, так что почти не остаются

или вообще отсутствуют фтористые соединения.

Вскрытие предпочтительно проводят до тех пор, пока в отходящем газе не будет достигнута концентрация фтороводорода ниже 0,83 мг на кубический метр. Концентрация фтороводорода предпочтительно составляет ниже порога обнаружения. В частности, порог обнаружения относится к измерению методом инфракрасной спектрометрии. Этим путем обеспечивают то, что фтороводород не сможет попасть в последующие технологические стадии в значительном количестве.

Альтернативно или дополнительно, вскрытие проводят до тех пор, пока во вскрытом материале концентрация фтора C_F водорастворимых фторидов не достигнет величины ниже 100 миллиграммов на килограмм вскрытого материала, предпочтительно ниже 10 мг/кг, а особенно предпочтительно - ниже порога обнаружения.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления вскрытие измельченного материала включает стадии: (a) смешение концентрированной серной кислоты и измельченного материала, так что образуется смесь, (b) определение температуры смеси и (c) регулирование (i) дозируемого массопотока серной кислоты и/или (ii) добавляемого массопотока измельченного материала так, что температура смеси остается в пределах заданного интервала температуры смеси. Верхний предел интервала температуры смеси предпочтительно составляет не более 330°C, в частности не более 300°C, особенно предпочтительно не более 270°C. Нижняя граница интервала температуры смеси менее важна, так как реакция, как правило, является экзотермической. Например, нижняя граница интервала составляет 0°C.

Предпочтительно, когда (a) дозируют концентрированную серную кислоту в измельченный материал с дозируемым массопотоком так, что получают смесь, (b) определяют температуру смеси и (c) регулируют дозируемый массопоток так, чтобы температура смеси оставалась в пределах заданного интервала температур смеси.

Например, измельченный материал загружают в реактор и затем добавляют серную кислоту. Под добавлением, в частности, понимают, что серную кислоту добавляют к измельченному материалу так, что обеспечивается то, что добавление серной кислоты может быть настолько сильно сокращено, в частности, может быть прекращено, когда температура смеси становится выше заданного интервала температуры смеси. Предпочтительно, но не обязательно, что добавление проводят так, что массовый поток известен и/или может быть регулируемым.

Серную кислоту предпочтительно добавляют к измельченному материалу по меньшей мере в стехиометрическом, предпочтительно сверхстехиометрическом соотношении. Под этим, в частности, понимают, что добавляют настолько много серной кислоты, что могут быть извлечены все неблагородные металлы и медь в измельченном материале, и, согласно одному предпочтительному варианту осуществления, извлекаются на последующей технологической стадии. В частности, добавляют столько серной кислоты, что все неблагородные металлы и медь в измельченном материале переходят в раствор на по меньшей мере 99 массовых процентов. Следует указать на то, что даже при сверхстехиометрическом добавлении серной кислоты ввиду конечной скорости реакции и возникающего химического равновесия могут оставаться остатки металлов, которые не прореагировали с серной кислотой.

Концентрированную серную кислоту предпочтительно применяют в массовом отношении к массе измельченного материала самое большее 40 к 1, в частности, самое большее 20 к 1, предпочтительно самое большее 10 к 1. Другими словами, на килограмм измельченного материала добавляют самое большее 40 кг концентрированной серной кислоты.

Например, полезно, когда добавляют по меньшей мере 1,8 г H_2SO_4 на грамм катодного материала, в частности, по меньшей мере 1,8 г H_2SO_4 на грамм активного материала электрода. Катодным материалом, в частности, является $LiMO_2$, где M обозначает переходный металл или алюминий. Катод представляет собой тот электрод, который при разряде заряжен положительно.

Способ предпочтительно включает стадию выделения фтороводорода из отходящего газа, в частности, осаждения фтороводорода из отходящего газа. Например, это происходит с использованием соединения кальция, так что образуется фторид кальция.

Способ предпочтительно включает выщелачивание вскрытого материала. Выщелачивание предпочтительно проводят водной жидкостью, в частности, водой. Массовое отношение вскрытого материала к водной жидкости предпочтительно составляет от 1:2 до 1:20. Выщелачивание выполняют в течение по меньшей мере 1 минуты и, предпочтительно, не дольше 10 ч.

При выщелачивании значение pH предпочтительно составляет между -0,7 и 4. Выщелачивание предпочтительно проводят при комнатной температуре, но это не является обязательным.

Способ предпочтительно включает отделение графита, так что получают черновую жидкость. Это происходит после выщелачивания. Отделение предпочтительно является фильтрованием. Но также возможно, что графит отделяют центрифугированием или иным образом. В результате вскрытия серной кислотой, как правило, достигают того, что концентрация металла, в частности, ионов металлов, в графите становится столь низкой, что графит пригоден в качестве электродного графита для изготовления новых литиевых батарей или других батарей.

Возможно, что способ включает стадию очистки отделенного графита, которая может быть выполнена, например, водой или разбавленной неорганической кислотой. Тем самым предпочтительно, поми-

мо всего прочего, удаляют кремний.

Очистку предпочтительно проводят настолько интенсивно, что в промывной воде находятся лишь не более 10 мг/кг ионов металлов. Было установлено, что в известных способах кристаллическая структура графита может быть повреждена настолько сильно, что его использование в качестве электродного графита становится невозможным. Вследствие того, что согласно одному предпочтительному варианту осуществления способа перед отделением графита не проводят жидкостное химическое или термическое окисление, кристаллическая структура графита повреждается настолько мало, что его обычно можно вновь использовать в батареях.

Очистка графита предпочтительно включает нагревание графита до температуры T_z разложения связующего, составляющей по меньшей мере 250°C и/или самое большее 700°C, в частности, самое большее 430°C. При такой температуре разлагаются остатки связующего, которое часто состоит из поливинилиденфторида. При более высоких температурах графит может быть поврежден. Нагревание может быть проведено в вакууме, в частности, при давлении не более 300 гПа, но это не является обязательным.

Нагревание может быть проведено в окислительной атмосфере, например, в воздухе или в кислороде, причем предпочтительно подают воздух или кислород.

Альтернативно, нагревание может быть проведено в инертной атмосфере, например, в атмосфере, которая состоит из азота и/или аргона.

Альтернативно, нагревание может быть проведено в восстановительной атмосфере. Например, тогда атмосфера содержит водород.

Кроме того, очистка графита может включать классификацию графита так, что образуется по меньшей мере одна мелкая фракция и одна крупная фракция. Классификацию предпочтительно проводят так, что доля связующего в мелкой фракции по меньшей мере вдвое больше, чем в крупной фракции. Например, классификация может представлять собой просеивание (грохочение).

Альтернативно или дополнительно, очистка графита может включать флотацию графита или связующего, в частности, в водной флотационной жидкости.

Опять же альтернативно или дополнительно, очистка включает удаление связующего из графита растворителем. В качестве растворителя пригодны, например, вода, N-метилпирролидон или смесь их обоих. Очистку предпочтительно проводят до тех пор, пока доля связующего не составит меньше, чем заданное максимальное содержание связующего. Максимальное содержание связующего предпочтительно составляет самое большее 2 массовых процента, в частности, самое большее 1 массовый процент. Как правило, максимальное содержание связующего допустимо на уровне свыше 0,1 промилле.

Удаление предпочтительно проводят при температуре растворителя по меньшей мере 20°C, в частности, по меньшей мере 40°C, особенно предпочтительно по меньшей мере 60°C.

Полезно, когда очистка включает стадии регенерации растворителя путем (i) снижения растворимости связующего, в частности, снижением температуры растворителя и отфильтровыванием связующего, или (ii) выпаривания растворителя и повторной конденсации растворителя. Альтернативно, растворитель может быть заменен так часто, пока доля связующего в нем не станет ниже максимального содержания связующего.

Опять же альтернативно или дополнительно, очистка графита включает ополаскивание и/или промывание кислотой, в частности, неорганической кислотой, предпочтительно серной кислотой. Очистку предпочтительно проводят до тех пор, пока концентрация металлических примесей не составит самое большее 10000 млн⁻¹. Очищенный таким образом графит может в очень многих областях применения заменить вновь полученный графит.

Способ предпочтительно включает стадию выделения меди из черновой жидкости, так что получается обезмеженная черновая жидкость. Возможно, но не обязательно, что выделение меди представляет собой проводимый непосредственно после выщелачивания жидкостной химический процесс. В частности, также возможно, что перед выделением меди были отделены другие металлы. В частности, речь идет о селективном выделении меди. Температура при выделении меди предпочтительно составляет между 0°C и 100°C. Выделение предпочтительно проводят в течение от более 1 до 720 мин.

Выделение может, например, представлять собой цементацию. При цементации протекает электрохимическая реакция ионов меди, так что образуется элементарная медь. Например, цементацию проводят с использованием железосодержащего субстрата.

Альтернативно, выделение представляет собой осаждение. Например, медь может быть осаждена в виде сульфида меди. Для этого к черновой жидкости добавляют осаждающее вещество, например, серо-содержащее вещество. При этом речь может идти о гидросульфиде натрия. В этом случае выпадает сульфид меди, в частности CuS. Полезно, когда осаждающее вещество добавляют сверхстехиометрически, так что концентрация ионов меди в обезмеженной черновой жидкости предпочтительно составляет ниже 10 мг на литр, особенно предпочтительно ниже 1 мг на литр.

Способ предпочтительно включает стадию окисления обезмеженного раствора. Это предпочтительно выполняют введением окислителя. Например, в качестве окислителя может быть использована перекись водорода.

Окисление предпочтительно проводят так, чтобы окислились ионы железа. Полезно, когда после

этого следует стадия осаждения железа. В частности, ионы Fe^{2+} в обезжелезненной черновой жидкости могут быть окислены до ионов Fe^{3+} . Это может быть выполнено с помощью окислителя, например, соединения кислорода. В отношении соединения кислорода речь может идти, например, о перекиси водорода или озоне.

Осаждение железа предпочтительно выполняют в виде гидроксида. Особенно полезно, когда осаждают алюминий, предпочтительно в форме гидроксида. Кроме того, полезно, когда осаждают присутствующий титан, предпочтительно в форме оксида титана. Осаждением железа и/или алюминия получают чистую жидкость.

Осаждение железа и/или алюминия и/или титана предпочтительно проводят добавлением $NaOH$, Na_2CO_3 , KOH , MgO или гидроксида аммония.

Следует указать на то, что понятие "чистая жидкость" должно означать только то, что были удалены рассматриваемые в качестве примесей металлы, такие как железо, а также, возможно, медь, алюминий и титан. В частности, понятие "чистая жидкость" ни в коем случае не дает никаких сведений о концентрации других веществ.

Под тем признаком, что для окисления применяется соединение кислорода, подразумевают, что при окислительно-восстановительной реакции кислород изменяет свою степень окисления. Альтернативно, в качестве окислителя может быть применено, например, соединение, которое содержит кислород, но он не изменяет свою степень окисления при окислительно-восстановительной реакции.

Окисление предпочтительно проводят до тех пор, пока электрохимический потенциал не составит между 0,8 и 1,4 Вольта по отношению к стандартному водородному электроду. В этом диапазоне напряжений происходит реакция $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$.

Значение pH при окислении предпочтительно составляет не более 8,7. При осаждении значение pH предпочтительно составляет по меньшей мере 4,3, в частности, по меньшей мере 4,8. В частности, значение pH при осаждении составляет не более 8,7, предпочтительно не более 7,8. Тем самым достигают того, что железо и/или алюминий и/или титан выпадают в осадок в очень большой степени.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления способ включает стадию проведения ионного обмена. Для этого применяют ионообменник. Ионный обмен предпочтительно проводят так, что удаляют металлические примеси. Металлические примеси представляют собой цинк и/или медь, и/или алюминий, и/или железо. Возможно, что удаляют все четыре элемента, три из этих элементов, два из этих элементов или только один элемент. Например, для ионного обмена применяют ионообменник, который содержит хелатирующий комплексообразователь с группами аминоросфорной кислоты в качестве функциональных групп.

Полезно, когда ионный обмен проводят после осаждения железа и/или алюминия. Таким образом, мало количество железа и/или алюминия, которые должны быть удалены ионным обменом.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления способ включает стадию удаления остатков растворителя из электролита, в частности, путем фильтрации и/или адсорбирования. Это предпочтительно выполняют перед ионным обменом и/или после или одновременно с удалением железа и/или алюминия. Особенно предпочтительно удаление происходит в обезжелезненной черновой жидкости и/или чистой жидкости. Адсорбирование предпочтительно проводят с использованием активированного угля.

Возможно, но не обязательно, что удаление остатков растворителя электролита выполняют таким образом, что насыпью добавляют активированный уголь и после этого удаляют его, в частности, отфильтровывают.

Из чистой жидкости предпочтительно удаляют марганец, в частности, жидкостной экстракцией, предпочтительно посредством связывающего марганец комплексообразователя, который, например, растворен в липофильной жидкости. Липофильная жидкость может представлять собой, например, нефтепродукт, к примеру, керосин. Связывающим марганец комплексообразователем может быть, например, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота. Значение pH при удалении марганца предпочтительно составляет между 1 и 9.

Было установлено, что предпочтительно экстрагировать марганец перед кобальтом. Тогда для удаления переходных металлов становится излишним Суанех 301 (бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфинная кислота), что сокращает затраты на оборудование.

Способ предпочтительно включает жидкостную экстракцию кобальта. Ее предпочтительно выполняют из чистой жидкости или из жидкости, из которой был удален марганец. Особенно полезным для этого оказалось применение связывающего кобальт комплексообразователя, например, растворенного в липофильной жидкости комплексообразователя. Липофильная жидкость может представлять собой, например, нефтепродукт, к примеру, керосин. Одна возможность состоит в использовании органической фосфиновой кислоты, например, Суанех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты). Значение pH при экстракции кобальта предпочтительно составляет между 1 и 10.

Способ предпочтительно включает стадию удаления никеля. Согласно одному предпочтительному варианту осуществления удаление никеля представляет собой жидкостную экстракцию никеля. Ее предпочтительно выполняют связывающим никель комплексообразователем. Им может быть, например, ди-

(2-этилгексил)фосфорная кислота. Тогда значение pH предпочтительно составляет между 1 и 10. Альтернативно, связывающим никель комплексообразователем является неodeкановая кислота. В этом случае значение pH предпочтительно составляет между 2 и 10. Комплексообразователь предпочтительно растворен в липофильной жидкости, например, в нефтепродукте, таком как керосин. Полезно, когда жидкостную экстракцию проводят из чистой жидкости, из которой были удалены марганец и кобальт.

Согласно альтернативному варианту осуществления удаление никеля включает осаждение гидрокарбоната никеля. Гидрокарбонат никеля имеет общую формулу $xNiCO_3 \cdot yNi(OH)_2 \cdot zH_2O$. Осаждение предпочтительно проводят при температуре в температурном диапазоне 0-100°C, в частности, при по меньшей мере 70°C. Значение pH при осаждении предпочтительно составляет выше pH 7, в частности, выше pH 9,9.

Также было обнаружено, что предпочтительно экстрагировать кобальт и никель перед марганцем. В этом случае марганец может быть осажден, и жидкостная экстракция становится излишней.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления для экстракции переходных металлов, кобальт и никель могут быть экстрагированы в комбинированном процессе экстракции из чистой жидкости, так что получают обедненную кобальтом и никелем жидкость.

Для экстракции никеля и/или кобальта пригоден, например, Суанех 301 (бис(2,4,4-триметилпентил)дигиофосфиновая кислота), который может быть использован растворенным в керосине. При этом образуется насыщенная органическая фаза. Никель и/или кобальт могут быть реэкстрагированы из насыщенной органической фазы, например, с помощью соляной кислоты или серной кислоты. Из полученного таким образом кобальт- и никельсодержащего раствора кобальт может быть удален посредством связывающего кобальт комплексообразователя. Например, это выполняют с использованием растворенного в липофильной жидкости комплексообразователя. Липофильная жидкость может представлять собой, например, нефтепродукт, к примеру, керосин. Возможно применение органической фосфиновой кислоты, например, Суанех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты).

Затем никель выкристаллизовывают в виде хлорида никеля или сульфата никеля. Например, кобальт также может быть реэкстрагирован с использованием соляной кислоты и/или серной кислоты из насыщенной органической фазы, а затем кристаллизован в виде хлорида кобальта или сульфата кобальта.

Удалением никеля и кобальта получают обедненный никелем и кобальтом раствор. Из этого раствора может быть удален марганец, в частности, жидкостной экстракцией, предпочтительно посредством связывающего марганец комплексообразователя. Например, им может быть ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота. Значение pH при удалении марганца предпочтительно составляет 1-9. Тем самым получают насыщенную органическую фазу, из которой марганец может быть реэкстрагирован. Из полученного таким образом раствора затем может быть выкристаллизован хлорид марганца и/или сульфат марганца.

Альтернативно, марганец может быть осажден из обедненного никелем и кобальтом раствора, например, в виде карбоната. Для этого к марганецсодержащей жидкости предпочтительно добавляют карбонат, например, карбонат натрия. Значение pH предпочтительно составляет выше 7, в частности, выше 10,5.

Опять же альтернативно или дополнительно, марганец осаждением переводят в гидроксид марганца. Для этого к марганецсодержащей целевой жидкости добавляют предпочтительно гидроксид, например, гидроксид натрия. Значение pH предпочтительно составляет выше 7, в частности, выше 10,5.

Удалением кобальта, никеля и/или марганца получают целевую жидкость.

Из целевой жидкости согласно одному предпочтительному варианту осуществления выделяют литий. Литий предпочтительно осаждают из целевой жидкости. Например, это может быть выполнено добавлением фосфата, например, фосфата натрия, или карбоната, например, карбоната натрия. Осаждение лития предпочтительно проводят при pH 7-14.

Полезно, когда перед осаждением лития предварительно включают стадию концентрирования, так что повышают концентрацию лития. Альтернативно, литий может быть осажден в виде фосфата лития, для чего, например, может быть добавлен фосфат натрия. Концентрирование может выполнено, например, с помощью обратного осмоса и/или выпаривания.

Когда чистая жидкость уже не содержит ни кобальта, ни никеля, ни марганца, литий предпочтительно осаждают из чистой жидкости. Эта ситуация имеет место, когда, например, для получения измельченного материала применяют исключительно литий-железо-фосфатные батареи.

Альтернативно, литий извлекают посредством жидкостной экстракции. Для этого предпочтительно применяют связывающий литий комплексообразователь, например, Суанех 936 от фирмы Solvay. После реэкстракции неорганической кислотой получают сконцентрированный раствор лития, из которого литий может быть высажен или выкристаллизован.

Измельченный материал предпочтительно включает порошкообразный электродный материал из литий-ионных батарей. Из измельченных литий-ионных батарей отделяют измельченные электродные фольги, пленки сепараторов, прочие пленки, материалы оболочки элементов (аккумуляторов), а также компоненты периферии модулей батарей, так что получают порошкообразный активный электродный материал.

Измельченный материал в результате измельчения батарей и одновременного и/или последующего

инактивирования полученного таким образом сырьевого измельченного материала предпочтительно получают высушиванием. Особенно полезно, когда измельчение проводят в атмосфере инертного газа и/или в вакууме. Когда измельчение происходит в вакууме, давление предпочтительно составляет не выше 300 гПа. Температура предпочтительно составляет не выше 100°C, предпочтительно не выше 80°C. Тем самым избегают образования фторорганических веществ. Фтор остается в измельченном материале и, как описано выше, вытесняется при вскрытии серной кислотой.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления, после инактивирования отделяют измельченные металлические фольги токоотводов, пленки сепараторов, компоненты оболочки элементов и компоненты модулей, так что получают измельченный материал.

Полезно, когда измельченный материал после измельчения нагревают до температуры T_E удаления электролита выше 80°C, так что присутствующий в измельченном материале электролит испаряется. При инактивировании удаляют низкокипящие компоненты электролита. Однако возможно, что в измельченном материале остаются более высококипящие компоненты электролита. Они могут затруднять последующие технологические стадии, поэтому предпочтительно их удаление. Температура T_E удаления электролита предпочтительно составляет по меньшей мере 100°C, в частности, по меньшей мере 150°C, и самое большее 300°C, в частности, самое большее 250°C.

Батареи предпочтительно предварительно разряжают и/или получают в результате демонтажа батарейных систем или батарейных модулей.

В утилизационной установке по изобретению реактор предпочтительно представляет собой вращающуюся трубчатую печь или, в частности, нагреваемый смеситель принудительного действия. Тем самым обеспечивают тщательное смешение серной кислоты с измельченным материалом. Например, реактор обеспечивает управление или регулирование температуры, посредством которого температуру смеси из измельченного материала и серной кислоты доводят до температуры вскрытия и выдерживают при ней. Вскрытие может быть выполнено в непрерывном или периодическом режиме.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления утилизационная установка имеет дозирующее устройство для добавления дозируемого массопотока q_m концентрированной серной кислоты к измельченному материалу, так что образуется смесь, и (b) прибор определения температуры смеси для определения температуры T_M смеси. Дозировочное устройство предпочтительно настроено для регулирования дозируемого массопотока q_m так, чтобы температура T_M смеси оставалась в пределах заданного интервала I температуры смеси. Было установлено, что при добавлении серной кислоты выделяется значительное количество тепла. Чтобы предотвратить слишком сильное возрастание температуры T_M смеси, отслеживают температуру T_M смеси и регулируют дозируемый массопоток q_m так, чтобы не превышалось заданное требуемое значение температуры $T_{M, \text{треб.}}$ смеси.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления утилизационная установка включает в себя выщелачивающее устройство для выщелачивания вскрытого материала в водной среде.

Утилизационная установка предпочтительно имеет сепаратор фтора для улавливания фтороводорода. Например, фтороводород может быть осажден. Но также возможно, что фтороводород отводят для реакции с другим веществом, например, органическим веществом.

Полезно, когда утилизационная установка выполнена подвижной. Другими словами, возможно перемещение утилизационной установки без необходимости в ее демонтаже. Утилизационную установку предпочтительно размещают в 20-футовом контейнере или в 40-футовом контейнере.

Транспортирование измельченного материала часто сопряжено с риском, так как он содержит горючие вещества и фтористые соединения. Поэтому существует - возможно, допустимо малая - опасность того, что это приведет к возгоранию с выделением фтороводорода. Поэтому полезно, когда электролит, компоненты элемента, электродные фольги и электродный порошок разделяют децентрализованно. Поэтому предпочтительно, когда утилизационная установка имеет установку переработки батарей для измельчения литиевых батарей, как это описано в DE 10 2015 207 843 A1. Тогда возможно, но не обязательно, чтобы и реактор, устройство подачи серной кислоты и выпускное устройство, а также при необходимости дополнительные устройства, которые указаны в формуле изобретения, были выполнены подвижными, а предпочтительно вместе размещены в 20-футовом контейнере или 40-футовом контейнере.

Утилизационная установка предпочтительно включает устройство извлечения графита, которое имеет устройство отделения графита, в частности, фильтр, для отделения графита, и которое размещено за реактором по направлению движения материала.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления устройство извлечения графита включает промывное устройство для вымывания приставшего щелочного раствора из графита. Это промывное устройство предпочтительно предназначено для вымывания щелочного раствора водной жидкостью.

Утилизационная установка предпочтительно включает детектор фтора для обнаружения фтористых соединений, в частности, фтороводорода. В отношении детектора фтора речь предпочтительно идет об измерителе фтороводорода для измерения концентрации фтороводорода в отходящем газе.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления утилизационная установка включает блок управления, который связан с детектором фтора и выполнен с возможностью автоматического

управления реактором так, чтобы он поддерживал температуру вскрытия до тех пор, пока концентрация фтора, в частности, концентрация фтороводорода, в отходящем газе не станет ниже заданного предельного значения.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления утилизационная установка включает отстойник осадка для отделения, в частности отфильтровывания, выпавших в осадок Cu или соединений Cu .

Полезно, когда утилизационная установка имеет устройство экстракции переходных металлов, в частности, устройство жидкостной экстракции, для экстрагирования кобальта, марганца и/или никеля, которое размещено за устройством извлечения графита по направлению движения материала.

Кроме того, утилизационная установка предпочтительно имеет сепаратор осадка $\text{Fe}/\text{Al}/\text{Ti}$ для отделения, в частности отфильтровывания, выпавших в осадок соединений железа и/или алюминия и/или титана. Сепаратор осадка $\text{Fe}/\text{Al}/\text{Ti}$ предпочтительно размещен по направлению движения материала за инактивирующим устройством, например, вращающейся трубчатой печью, и перед возможно имеющимся устройством удаления переходных металлов для удаления кобальта, никеля и/или марганца, например, в форме устройства жидкостной экстракции.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления утилизационная установка имеет ионообменник для проведения ионного обмена, при котором удаляют цинк и/или медь, и/или железо, и/или алюминий. В частности, ионообменник выполнен так, что при ионном обмене кобальт и/или никель и/или марганец не удаляются. Ионообменник предпочтительно размещен по направлению движения материала за экстрактором меди для экстракции меди из черновой жидкости. Особенно предпочтительно, ионообменник размещен по направлению движения материала за сепаратором осадка $\text{Fe}/\text{Al}/\text{Ti}$.

Утилизационная установка предпочтительно имеет фильтр с активированным углем для удаления органических соединений, в частности, компонентов электролита. Фильтр с активированным углем предпочтительно размещен за сепаратором осадка $\text{Fe}/\text{Al}/\text{Ti}$.

Максимальная температура, воздействию которой подвергают измельченный материал или вскрытый материал, предпочтительно составляет не выше 1000°C , предпочтительно не выше 700°C , в частности, менее 335°C . Измельченный материал предпочтительно не подвергают приводящей к растрескиванию обработке.

Утилизационная установка по изобретению предпочтительно включает измельчительный блок для измельчения литиевых батарей, так что получают дробленый материал. Кроме того, утилизационная установка предпочтительно включает инактивирующее устройство для инактивирования дробленого материала. Полезно, когда инактивирующее устройство включает сушильное устройство, которое выполнено с возможностью сушки дробленого материала до тех пор, пока содержание электролита в измельченном материале не станет таким малым, что электрохимическая реакция оказывается невозможной.

Возможно, что утилизационная установка имеет устройство удаления электролита для нагрева инактивированного измельченного материала до температуры (T_E) удаления электролита свыше 80°C , в частности, свыше 120°C . Устройство удаления электролита размещено по направлению движения материала за инактивирующим устройством.

Утилизационная установка предпочтительно имеет вакуумную установку, которая соединена с сушильным устройством для создания вакуума в сушильном устройстве.

Полезно, когда вакуумная установка выполнена с возможностью создания вакуума по меньшей мере 300 гПа. Другими словами, вакуумная установка выполнена так, что достигается давление, которое составляет 300 гПа или менее. Чтобы сократить расходы на оборудование, вакуумная установка предпочтительно выполнена так, что максимальное достижимое давление составляет более $0,01$ Па, предпочтительно более 1 Па.

Утилизационная установка предпочтительно имеет устройство отделения твердых металлов для удаления твердого металла из измельченного материала. Под устройством отделения твердых металлов, в частности, понимают устройство для отделения фрагментов периферийных компонентов системы батарей, элементов батарей и/или токовых выводов литиевых батарей. Например, устройство отделения твердых металлов включает устройство магнитной сепарации и/или классификатор (грохот), в частности, поперечно-поточный сепаратор и/или сепаратор типа "зигзаг".

Альтернативно или дополнительно, утилизационная установка предпочтительно включает устройство отделения легкой фракции для отделения легкой фракции, которая, например, включает пленку сепаратора и материал покрытия. Устройство отделения легкой фракции предпочтительно включает сепаратор типа "зигзаг" и/или воздушный сепаратор, причем полезно, когда воздух в устройство отделения легкой фракции подают в замкнутом контуре (т.е. циркулируют). Это сокращает воздействие пыли на окружающую среду. Под воздушным сепаратором речь идет, например, о воздушно-проходном сите.

Полезно, когда утилизационная установка имеет сепарационное устройство, в частности, сортировочное устройство, для сепарации активного материала от носителя, в частности, посредством воздушно-проходного сита и/или посредством второй ступени измельчения, так что получают фракцию активного материала и фракцию носителя. Фракция носителя включает, в частности, алюминиевую и медную фольгу.

Возможно, но не обязательно, что утилизационная установка имеет выгрузное устройство для выгрузки измельченного материала в транспортировочную емкость. Посредством этой транспортировочной емкости измельченный материал может быть при необходимости транспортирован на большое расстояние, которое, например, может составлять по меньшей мере 1 км. После этого измельченный материал может быть введен из транспортировочной емкости в реактор.

В альтернативном варианте также возможно, что утилизационная установка не имеет выгрузного устройства для выгрузки измельченного материала в транспортировочную емкость. В этом случае измельченный материал после измельчения предпочтительно переносят посредством действующих непрерывно или периодически транспортеров к реактору и там вводят в реактор.

Далее изобретение подробнее разъяснено с помощью сопроводительных чертежей. На них показано:

- фиг. 1 - технологическая блок-схема способа по изобретению и
- фиг. 2 - схематический вид утилизационной установки по изобретению,
- фиг. 3 - технологическая блок-схема способа переработки по изобретению не содержащего кобальт, никель и марганец измельченного материала,
- фиг. 4 - технологическая блок-схема способа переработки не содержащего кобальт и никель, марганец содержащего измельченного материала и
- фиг. 5 - технологическая блок-схема способа переработки по изобретению не содержащего марганец и никель, кобальт содержащего измельченного материала,
- фиг. 6 - технологическая блок-схема переработки не содержащего марганец, кобальт- и никельсодержащего измельченного материала,
- фиг. 7 показывает измельчительный блок утилизационной установки по изобретению,
- фиг. 8а и 8b показывают технологическую блок-схему способа по изобретению,
- фиг. 9 показывает утилизационную установку по изобретению согласно дополнительному варианту осуществления, и
- фиг. 10 схематически показывает установку очистки графита утилизационной установки по изобретению.

Фиг. 1 показывает технологическую блок-схему способа по изобретению. Сначала обеспечивают измельченный материал, например, в форме измельченного активного электродного материала. Это может быть выполнено, например, способом, который описан в DE 10 2015 207 843 A1, который включен сюда по этой ссылке. В частности, возможно, что сначала батареи измельчают, в результате чего получают черновой измельченный материал (продукт измельчения). На последующей стадии черновой измельченный материал инактивируют сушкой, в результате чего получают инактивированный черновой измельченный материал.

Инактивирование предпочтительно представляет собой высушивание. Высушивание проводят, например, в атмосфере инертного газа или в вакууме. Полезно, когда давление при высушивании составляет не выше 300 гПа, а температура при высушивании составляет не выше 80°C. Тем самым получают измельченный материал 10, который уже не может в значительной мере вступать в электрохимическую реакцию, так как содержание низкокипящих компонентов электролита слишком низко.

После инактивирования способ может включать стадию удаления электролита. Для этого инактивированный измельченный материал 10 загружают в емкость 11 и там нагревают до температуры T_E удаления электролита, предпочтительно выше 100°C, в частности, выше $T=150^\circ\text{C}$. Возможно, но не обязательно, что емкость 11 представляет собой вакуумную камеру, в которой посредством вакуумного насоса, который составляет часть утилизационной установки, можно создавать разрежение, например, по меньшей мере 300 гПа. В емкости 11 из измельченного материала 10 удаляют электролит, который не удалось удалить при инактивировании.

Согласно предпочтительному варианту осуществления способа, после инактивирования и, возможно, нагревания до температуры T_E удаления электролита, от чернового измельченного материала отделяют активный электродный материал. Это предпочтительно выполняют комбинацией механического воздействия, магнитной сепарации, отделения цветных металлов, просеивания и разделения по плотности. Полезным является применение просеивания в воздушном потоке, поскольку получается чистый просеянный материал при более тонкой зернистости отделенной фракции.

Этот измельченный материал 10 смешивают с серной кислотой 12. Например, смешение может представлять собой перемешивание с использованием мешалки. Правда, также возможно, что смешение выполняют просто добавлением. В частности, это возможно тогда, когда измельченный материал 10 находится в реакторе, например, в форме вращающейся трубчатой печи.

Также возможно, что измельченный материал и серную кислоту смешивают друг с другом в реакционной емкости. Полученный таким образом смешанный измельченный материал затем помещают в реактор, в частности, вращающуюся трубчатую печь.

Полезно, когда серную кислоту 12 дозируют с помощью устройства 43 подачи серной кислоты (см. фиг. 2). Описанные в связи с фиг. 2 предпочтительные варианты осуществления этого устройства подачи серной кислоты пригодны также для описанного на фиг. 1 способа.

Серная кислота 12 предпочтительно является по меньшей мере 95%-ной. Измельченный материал 10 и серную кислоту 12 доводят до температуры вскрытия T_A , которая, например, составляет по меньшей мере $T_A=140^\circ\text{C}$, в частности, по меньшей мере 150°C . Если может быть определено значение pH, то оно составляет для смеси измельченного материала и серной кислоты ниже pH 1,5. Однако, как правило, содержание воды в смеси слишком мало, чтобы определить значение pH.

При вскрытии образуется отходящий газ 14, который, в частности, содержит фтороводород HF. Вскрытие проводят до тех пор, пока в периодическом сравнительном испытании в емкости без непрерывного добавления материала в отходящем газе 14 не будет достигнуто содержание фтористого соединения, в частности, содержание фтороводорода, ниже заданного порогового значения, например, 0,83 мг на кубический метр. Это контролируют с помощью детектора 15 фтора, который непрерывно измеряет концентрацию фтора.

Если вскрытие происходит в периодическом режиме, то вскрытие выполняют до тех пор, пока не будет достигнуто содержание фтористого соединения, в частности, содержание фтороводорода, ниже заданного порогового значения, например, 0,83 мг на кубический метр.

Альтернативно или дополнительно, вскрытие проводят до тех пор, пока во вскрытом материале не будет достигнута концентрация фтора C_F водорастворимого фторида ниже 100 миллиграммов на килограмм вскрытого материала, предпочтительно ниже 10 мг/кг, а особенно предпочтительно ниже предела обнаружения. Другими словами, время пребывания измельченного материала 10 и серной кислоты 12 выбирают так, что вскрытый материал имеет концентрацию фтора C_F по водорастворимому фториду, которая не превышает указанные значения.

Кроме того, получается вскрытый материал 16, который в хорошем приближении можно рассматривать как бесфтористый. Вскрытый материал 16 обрабатывают водой 18 и тем самым выщелачивают. Выщелачивание может быть проведено в той же емкости, в которой происходило вскрытие измельченного материала, но это не обязательно. Например, также возможно, что вскрытый материал загружают в емкость, которая предпочтительно уже содержит воду. Выщелачивание проводят при значении pH от 0,7 до 4 и, предпочтительно, без активного подведения или отведения тепла.

После выщелачивания отделяют графит 20 с помощью устройства 22 отделения графита. В данном случае устройство 22 отделения графита представляет собой фильтр с размером пор не более 15 микрометров, предпочтительно не более 10 микрометров. Полезно, когда размер пор составляет по меньшей мере 0,5 микрометра.

Графит 20 может быть очищен на последующей технологической стадии. Например, это выполняют добавлением воды, спирта, органического растворителя или неорганической кислоты, так что получают электродный графит. Электродный графит представляет собой такой графит, который пригоден для получения электродов, в частности, для литиевых батарей. При отделении графита 20 также получают черновую жидкость 24.

Очистка графита 20 может включать нагревание до температуры T_{20} разложения при $T_{20}>250^\circ\text{C}$, в частности, $T_z>350^\circ\text{C}$. Предпочтительно, справедливо $T_z<=430^\circ\text{C}$. Нагреванием разлагают остатки связующего, которые, например, состоят из поливинилиденфторида (ПВДФ). Это предпочтительно выполняют в закрытой емкости.

Альтернативно или дополнительно, очистка включает классификацию. Но классификация не является обязательной. Остатки связующего, как правило, имеют меньший диаметр, чем частицы графита, так что отсеиванием более мелких компонентов можно снизить содержание остатков связующего.

Альтернативно или дополнительно, очистка может включать флотацию. Например, флотацию проводят в водной жидкости.

Если очистка включает введение неорганической кислоты, например, плавиковой кислоты или соляной кислоты, то к тому же снижается содержание кремния, что является предпочтительным.

Из черновой жидкости 24 получают металлическую медь Cu, например, цементацией. Для этого, например, приводят металлическое железо в контакт с черновой жидкостью 24, так что ионы железа переходят в раствор, и осаждается металлическая медь.

Альтернативно, медь осаждают в виде сульфида меди. Например, это выполняют осаждением посредством добавления гидросульфида натрия NaHS. Выделением меди получают обезмеженную черновую жидкость 26. Она имеет значение pH в интервале от 0 до 4, например, pH 1.

Затем в обезмеженной черновой жидкости 26 окисляют ионы Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} . В данном случае это выполняют добавлением перекиси водорода H_2O_2 . Однако также может быть применен и другой окислитель. Значение pH обезмеженной черновой жидкости 26 перед окислением составляет ниже 4,3. Эту стадию предпочтительно проводят без активного подведения или отведения тепла.

На последующей стадии удаляют железо, алюминий и, при необходимости, титан в форме гидроксида. Для этого повышают значение pH до величины между 4,3 и 8,7. Это выполняют добавлением гидроксида натрия и последующим отделением, в частности, отфильтровыванием или отделением центрифугированием, образовавшегося осадка. Тем самым наряду с осажденными гидроксидами получают чистую жидкость 28.

Возможно, но не обязательно, что чистую жидкость 28 очищают от органических компонентов по-

средством фильтра 27' с активированным углем. В частности, когда уже перед этим была проведена очистка, в частности, посредством активированного угля 27, то это становится излишним.

Возможно, но не обязательно, что цинк, и/или медь, и/или железо, и/или алюминий удаляют посредством ионного обмена. Это выполняют с помощью ионообменника 29. Неподвижная фаза ионообменника 29 предпочтительно представляет собой хелатирующий комплексообразователь с группами аминорфосфоновой кислоты в качестве функциональных групп.

Из чистой жидкости 28 посредством жидкостной экстракции экстрагируют никель и кобальт. Это в данном случае выполняют с помощью Суапех 301, который растворен в органическом растворителе, как правило, в керосине.

Фиг. 1 показывает, что две стадии жидкостной экстракции включены друг в друга. Сначала посредством Суапех 301, который растворен в керосине, экстрагируют кобальт и никель. Реэкстракцией кислотой, в частности, соляной или серной кислотой, получают раствор 30, который содержит никель и кобальт. Их после дополнительного разделения с помощью Суапех 272 выкристаллизовывают отдельно друг от друга.

Когда, как здесь или вообще в описании указывают название металла, например, марганца, то тем самым в принципе имеют в виду металлы в элементарной форме, а также в виде соединений, которые содержат этот металл, в общем включая ионы металла. Выражение, что экстрагируют марганец, кобальт и никель, тем самым также означает, что удаляют ионы марганца, кобальта и никеля и такие соединения, в частности также ионы, которые содержат марганец, кобальт и никель.

Экстракцией кобальта и никеля получают марганецсодержащую целевую жидкость 32. Значение pH целевой жидкости 32 может составлять между -0,7 и 10,5.

Для дальнейшей переработки целевой жидкости 32 существуют (по меньшей мере) три альтернативы. Согласно первой альтернативе из марганецсодержащей целевой жидкости 32 посредством жидкостной экстракции удаляют марганец. Например, это может быть выполнено посредством ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (D2ЕНРА), которая растворена в керосине.

Согласно второй и третьей альтернативам марганец удаляют осаждением, которое, например, может быть выполнено добавлением гидроксида натрия. Согласно третьей альтернативе осаждение может быть проведено добавлением карбоната натрия.

В результате удаления марганца получают целевую жидкость 34. Эта жидкость содержит в качестве важного компонента ионы лития. Согласно первой альтернативе литий может быть выделен в виде фосфата. Для этого, например, к целевой жидкости 34 добавляют фосфат натрия.

Согласно второй альтернативе литий осаждают из целевой жидкости 34 в виде карбоната. Например, это выполняют посредством карбоната натрия. Подходящая температура составляет не более чем на 30 Кельвин ниже температуры кипения целевой жидкости 34 и, предпочтительно, выше 50°C. Необязательно, карбонат лития промывают водой при 50-100°C, предпочтительно 80-100°C, и/или этанолом.

Полезно, когда осаждению предшествует стадия концентрирования, в результате чего повышают концентрацию лития. Альтернативно, литий может быть осажден в виде фосфата лития, для чего может быть добавлен, например, фосфат натрия. Концентрирование может быть выполнено, например, с помощью обратного осмоса и/или выпаривания.

Согласно третьей альтернативе литий экстрагируют путем жидкостной экстракции. Подробности можно найти в описании фиг. 8b. Поэтому компоненты установки 84 жидкостной экстракции лития для осуществления жидкостной экстракции приведены только схематически.

Фиг. 2 схематически показывает вид утилизационной установки 36 по изобретению для переработки литиевых батарей, в данном случае в форме измельченного материала 10, который получен из литиевых батарей. В альтернативном варианте также возможно, что в утилизационной установке перерабатывают электродный материал, который не должен быть измельчен. В данном случае утилизационная установка 36 включает реактор 40, в котором измельченный материал 10 вскрывают серной кислотой 12. Измельченный материал 10 и серную кислоту 12 смешивают друг с другом смесителем 42. Смеситель 42 предпочтителен, но не обязателен. Реактор 40 может представлять собой вращающуюся трубчатую печь, но это не обязательно. В частности, реактор 40, как в данном случае, может представлять собой емкость, которая может иметь мешалку.

Серную кислоту 12 добавляют посредством устройства 43 подачи серной кислоты, под которым речь может идти, например, о дозировочном устройстве, которое включает емкость 45 с серной кислотой и регулируемый ventиль 47. Однако также возможно, что серную кислоту 12 заливают из емкости.

Возможно, что сначала в реактор 40 загружают измельченный материал 10, например, с помощью транспортера. После этого с помощью регулируемого ventиля 47 дозированно вводят серную кислоту 12. С помощью прибора 41 определения температуры смеси выясняют, остается ли температура T_M смеси 39 в пределах заданного интервала I температуры смеси. Например, прибор 41 определения температуры смеси представляет собой термометр. Но также возможно, что прибор 41 определения температуры смеси имеет камеру и блок оценки, так что может быть количественно или качественно определено развитие пены в смеси 39, когда вспенивание является мерой температуры T_M смеси 39.

Если температура T_M смеси 39 выходит за пределы интервала температуры смеси, дозируемый мас-

сопоток q_m серной кислоты сокращают тем, что дополнительно или полностью перекрывают вентиль 47. Если температура T_M смеси опять оказывается в пределах интервала I температуры смеси, вентиль 47 (дополнительно) открывают.

Альтернативно или дополнительно, в реактор 40 сначала вводят серную кислоту 12 и после этого добавляют измельченный материал 10, например, посредством транспортера 37, например, ленточного транспортера или шнекового питателя. Если температура T_M смеси выходит за пределы интервала температуры смеси, то сокращают добавляемый массопоток q_{10} измельченного материала 10, в частности, до нуля. Если температура T_M смеси опять оказывается в пределах интервала I температуры смеси, повышают добавляемый массопоток q_{10} .

Опять же альтернативно, серную кислоту 12 и измельченный материал 10 добавляют одновременно. Если температура T_M смеси выходит за пределы интервала температуры смеси, то сокращают добавляемый массопоток q_{10} измельченного материала 10, или же сокращают либо дозируемый массопоток q_m , либо добавляемый массопоток q_{10} , или оба из них, в частности, до нуля.

Утилизационная установка 36 включает выпускное устройство 44 в форме трубопровода отходящего газа, который может быть соединен с устройством создания пониженного давления, так что отходящий газ 14 отсасывают из реактора 40. В альтернативном варианте возможно, что возникающее в реакторе 40 повышенное давление вытесняет отходящий газ 14 через выпускное устройство 44. Выпускное устройство 44 может иметь газоочиститель (скруббер) для вымывания фтороводорода. Например, отходящий газ 14 в этом газоочистителе приводят в контакт с соединением кальция, например, с водным раствором, который содержит ионы кальция, так что фтороводород вымывают из отходящего газа 14.

Само собой разумеется, что представимы также другие методы удаления фтороводорода из отходящего газа 14. Также возможно, что отходящий газ 14 посредством выпускного устройства 44 подают в другой реактор, в котором фтороводород реагирует, например, с органическим веществом. Концентрацию фтора C_F измеряют с помощью детектора 15 фтора.

За реактором 40 по направлению M движения материала размещено выщелачивающее устройство 46, в котором вскрытый материал 16 выщелачивают, например, водой.

За выщелачивающим устройством 46 по направлению M движения материала размещено устройство 48 извлечения графита, которое в данном случае имеет только устройство 22 отделения графита в виде фильтра. Необязательное промывное устройство для вымывания приставшего щелочного раствора из графита не показано. Также возможно, что графит сначала загружают в транспортировочную емкость, а вымывание приставшего щелочного раствора проводят после транспортировки в другое место.

Устройство 48 извлечения графита может включать установку 49 очистки графита, которая имеет выщелачивающий реактор 51 и/или печь 53 и/или классификатор 55.

Выщелачивающий реактор 51 выполнен с возможностью выщелачивания графита 20 неорганической кислотой, в частности, плавиковой кислотой или соляной кислотой.

Печь 53 выполнена с возможностью нагревания графита 20 до температуры T_Z разложения. Печь 53 может быть соединена с газоподводом 57, который вводит окисляющий газ, в частности, кислород или воздух, когда нагревание нужно проводить в окислительной атмосфере. Если нагревание проводят в восстановительной атмосфере, то через газоподвод 57 подают восстановительный газ, например, водород. Если нагревание выполняют в инертной атмосфере, то через газоподвод 57 подают защитный газ, например, азот или аргон, или же, альтернативно или дополнительно, с печью 53 соединена вакуумная установка, чтобы создавать в печи разрежение по меньшей мере 300 гПа.

Классификатор 55 выполнен с возможностью создания по меньшей мере одной тонкой фракции и одной крупной фракции, причем содержание связующего в тонкой фракции является более высоким, чем в крупной фракции.

Установка 49 очистки графита к тому же может иметь флотационное устройство для флотации графита, которым остатки связующего могут быть отделены от графита 20. Возможно, что установка 49 очистки графита имеет один, два, три или четыре из названных компонентов. Установка 49 очистки графита также не является обязательной.

Утилизационная установка 36 может иметь ионообменник 29, как описано выше для варианта осуществления по фигуре 1. Альтернативно или дополнительно, утилизационная установка 36 может иметь один или два фильтра 27, 27' с активированным углем.

За устройством 48 извлечения графита по направлению M движения материала размещен экстрактор 50 меди. Согласно первой альтернативе экстрактор меди включает емкость 52 для цементации меди после добавления железа, в частности, в форме железного листа или железных стружек, а также сепаратор 54 осадка для отделения выбранных соединений меди. Под сепаратором 54 осадка речь может идти, например, о фильтре. Размер пор фильтра предпочтительно составляет менее 50 микрон и по меньшей мере 1 микрон.

Согласно альтернативному варианту осуществления сепаратор осадка выполнен с возможностью отделения сульфида меди, а емкость 52 служит для реакции черновой жидкости 24 с NaHS, так что выпадает в осадок сульфид меди.

За экстрактором 50 меди по направлению движения материала размещен сепаратор 56 осадка

Fe/Al/Ti, в котором к обезмеженной черновой жидкости 26 добавляют окислитель 58. Это может быть выполнено в первой емкости 60.1. После этого полученный раствор переводят во вторую емкость 60.2, например, перекачивают. В эту вторую емкость 60.2 добавляют гидроксид, в частности, гидроксид щелочного металла.

Например, добавляют гидроксид натрия. Таким образом, удаляют алюминий, железо и, возможно, титан в виде гидроксида или, соответственно, в виде гидратированного оксида. Посредством последующего по направлению движения материала сепаратора 62 частиц удаляют осадок. Сепаратор 62 частиц выполнен, например, в виде фильтра, который может иметь размер пор максимум 15 микрометров.

Полученную таким образом чистую жидкость 28 подают в устройство 63 извлечения переходных металлов, которое в данном случае представляет собой устройство 64 жидкостной экстракции, которое включает устройство 66 жидкостной экстракции Co/Ni. Оно включает множество реакционных емкостей 38.1, 38.2 и т.д., которые соединены друг с другом, как показано на фигуре 2. Конструкция устройства жидкостной экстракции известна из уровня техники и поэтому более подробно не разъясняется. В результате этого получают марганецсодержащую целевую жидкость 32.

Целевую жидкость 32 подают в устройство 70 жидкостной экстракции марганца, в котором получают целевую жидкость 34.

Согласно одному альтернативному варианту, марганецсодержащую целевую жидкость 32 подают во второй осадительный реактор 72, в котором марганец осаждают в виде гидроксида марганца после добавления гидроксида, в частности, гидроксида щелочного металла, такого как, например, гидроксид натрия.

Согласно третьей альтернативе, марганецсодержащую целевую жидкость 32 направляют в осадительный реактор 74. В нем марганец после добавления карбоната, в частности, после добавления карбоната натрия, осаждают или выделяют в виде карбоната марганца.

Литий осаждают в соответствующих емкостях согласно первой альтернативе в виде карбоната добавлением карбоната натрия, согласно второй альтернативе - в виде фосфата после добавления фосфата натрия. Возможно, что утилизационная установка 36 имеет концентратор 74 для удаления воды из целевой жидкости 34, чтобы стимулировать осаждение. Согласно третьей альтернативе, литий экстрагируют методом жидкостной экстракции. Подробности можно найти в описании фиг. 8b.

Возможно, но не обязательно, что утилизационная установка 36 имеет установку 49 очистки графита. Установка 49 очистки графита может иметь выщелачивающий реактор 51 и/или печь 53. Опять же альтернативно или дополнительно, установка 49 очистки графита может иметь классификатор 55. Это вообще справедливо для всех вариантов осуществления изобретения.

Фиг. 3 показывает технологическую блок-схему способа по изобретению переработки не содержащего кобальт, никель и марганец измельченного материала и/или электродного материала. Можно видеть, что этот способ соответствует способу по фиг. 1, причем те стадии, которые относятся к экстракции кобальта, никеля и марганца, исключены. Фильтры 27, 27' с активированным углем также являются необязательными, как и ионообменник 29.

Фиг. 4 показывает технологическую блок-схему переработки марганецсодержащего и не содержащего кобальт и никель измельченного материала и/или электродного материала. Для экстракции марганца приведен только вариант с жидкостной экстракцией. Показанные на фиг. 1 и 2 три альтернативных варианта удаления марганца также возможны для способа по фиг. 4 и представляют собой предпочтительные варианты осуществления. Эти три альтернативы представляют собой осаждение в виде карбоната марганца, осаждение в виде гидроксида марганца и жидкостную экстракцию.

Альтернативными вариантами извлечения лития являются осаждение в виде фосфата лития или в виде карбоната лития.

Фильтры 27, 27' с активированным углем также являются необязательными, как и ионообменник 29.

Фиг. 5 показывает технологическую блок-схему способа переработки не содержащего марганец и никель, кобальтсодержащего электродного и/или измельченного материала. Альтернативные варианты извлечения лития представляют собой осаждение в виде фосфата лития или в виде карбоната лития. Фильтры 27, 27' с активированным углем также являются необязательными, как и ионообменник 29.

Фиг. 6 показывает технологическую блок-схему способа по изобретению переработки кобальт- и никельсодержащего, не содержащего марганец электродного и/или измельченного материала. Альтернативные варианты извлечения лития представляют собой осаждение в виде фосфата лития или в виде карбоната лития. Фильтры 27, 27' с активированным углем также являются необязательными, как и ионообменник 29.

Фиг. 7 показывает второй вариант осуществления утилизационной установки 36 по изобретению, причем размещенные по направлению движения материала за выщелачивающим устройством 46 компоненты были опущены для наглядности.

Можно видеть, что утилизационная установка 36 имеет измельчительный блок 118, а также инактивирующее устройство 126. Инактивирующее устройство 126 выполнено как сушильное устройство.

Сначала литиевые батареи 110.1, 110.2 и т.д., в частности, батарейные системы, состоящие из мно-

гочисленных батарейных модулей или пакетов аккумуляторных батарей, которые в свою очередь состоят из множественных элементов батарей (аккумуляторов), разряжают в разрядном блоке 112. После этого на необязательно имеющейся станции 114 демонтажа следует разборка литиевых батарей 110, когда она необходима, так как в противном случае батарейные системы по геометрическим или гравиметрическим соображениям не могут быть помещены в измельчительный блок 118. Для этого батарейные системы при необходимости вскрывают и разбирают в такой степени, что модули или пакеты могут быть удалены по отдельности. Возможно, также отдельные элементы литиевых батарей могут быть отделены от управляющей электроники.

Образовавшиеся таким образом субъединицы (модули/пакеты) и/или элементы 116.1, 116.2, и т.д., направляют в измельчительный блок 118. Измельчительный блок 118, например, может включать роторный шредер с по меньшей мере одним ротором и по меньшей мере одним статором. Измельчительный блок 118 может, кроме того, включать ножевую дробилку с одним ротором или с множественными роторами.

Измельчительный блок 118 измельчает литиевые батареи 110.i под защитным газом 120, который, например, подают из баллона 122 с защитным газом. Альтернативно или дополнительно, может быть введен жидкий азот из источника 119 жидкого азота. Под защитным газом речь может идти, например, об азоте, благородном газе, диоксиде углерода, веселящем газе (закиси азота), или ином, предпочтительно нетоксичном газе.

При измельчении возникает дробленый материал 124, который вводят в инактивирующее устройство в виде сушильного устройства 126. Между измельчительным блоком 118 и сушильным устройством 126 находится шлюз 128, который является настолько газонепроницаемым, что сушильное устройство 126 в высокой степени газонепроницаемо отделено от измельчительного блока 118.

Сушильное устройство 126 соединено с вакуумной установкой 129, которая имеет вакуумный насос 130 и создает разрежение. В сушильном устройстве 126 преобладает давление p_{126} с $p_{126}=100\pm 60$ гПа, предпочтительно 50 гПа. Следует отметить, что в рамках настоящего описания под вакуумным насосом, в частности, понимают в общем устройство, которое создает вакуум. При этом возможно и предпочтительно, но не обязательно, что вакуумный насос одновременно действует как компрессор, так, что из него подается газ под давлением, которое является более высоким, чем давление окружающей среды.

В показанном на фиг. 7 случае под вакуумным насосом речь идет о компрессоре, который отсасывает газ 131, находящийся в сушильном устройстве 126, и сжимает его. Альтернативно или дополнительно, вакуумная установка 129 имеет струйный насос, в котором струя среды в форме жидкости с высокой скоростью протекает через по меньшей мере одно сопло Вентури. Среда струи предпочтительно является щелочной и имеет значение pH по меньшей мере pH 13, и, например, представляет собой 10%-ный раствор гидроксида калия.

Вакуумная установка 129 включает газоочистное устройство 132, которое размещено между сушильным устройством 126 и вакуумным насосом 130 и которое в данном случае включает конденсатор 134 и/или фильтр 136 с активированным углем. Конденсатор эксплуатируют при температуре, например, -10°C , так что сложный диметиловый эфир угольной кислоты (диметилкарбонат) и сложный этилметилловый эфир угольной кислоты (этилметилкарбонат) конденсируются и могут быть отведены в емкость 138 для конденсата. Кроме того, замерзает возможно присутствующая вода. Регулировочный вентиль 140 выполнен с возможностью открывания, когда давление p_{126} становится слишком высоким, и закрывания, когда давление p_{126} становится слишком малым, то есть ниже, чем заданное пороговое значение.

Предпочтительно, высушиваемый материал перемещают в сушильном устройстве 126. Например, это может быть обеспечено посредством перемешивания перемешивающим приспособлением 141, таким как якорная мешалка или пальцевая мешалка, например, с размещенными перпендикулярно валу мешалки стержнями. В альтернативном варианте, посредством подвижной сушильной емкости.

Высушиванием дробленого материала 124 получают инактивированный измельченный материал 10, который направляют в смеситель 42.

Альтернативно, инактивированный измельченный материал 10 в вакууме и/или в защитном газе загружают в транспортировочную емкость 146. Транспортировочная емкость 146 предпочтительно выполнена газонепроницаемой. Возможно, но не обязательно, что транспортировочную емкость 146 перед отправлением заполняют инертным газом, так, чтобы она оставалась под нормальным давлением. В альтернативном варианте также возможно, что транспортировочную емкость закрывают и транспортируют в вакуумированном состоянии. Возможно, что альтернативно транспортировочной емкости выбирают заваренную в вакууме фольгу, например, многослойную алюминиевую фольгу.

Через подающий трубопровод 148 в измельчительный блок 118 вводят защитный газ 120 с помощью вакуумного насоса 130. Если вакуумный насос 130 кроме того работает как компрессор, как в данном случае, который представляет собой предпочтительный вариант осуществления, то защитный газ 120 может быть подан в баллон 150 со сжатым газом. Альтернативно или дополнительно, защитный газ 120, при необходимости после дополнительной очистки, может быть выпущен в окружающую среду.

Фиг. 8а показывает несколько вариантов дополнительного способа по изобретению. Фиг. 8а показывает, что из чистой жидкости 28 путем экстракции кобальта, никеля и кремния получают марганецсо-

держашую целевую жидкость 32.

Согласно первой альтернативе, из марганецсодержащей целевой жидкости 32 кристаллизацией получают сульфат марганца или хлорид марганца.

Согласно второй альтернативе, осаждением карбонатом, например карбонатом натрия, получают карбонат марганца.

В качестве третьей альтернативы осаждают гидроксид марганца добавлением, например, гидроксида натрия. Из марганецсодержащей целевой жидкости 32 образуется не содержащая марганец целевая жидкость 76, из которой удаляют кобальт, например, посредством Суапех 272. Так получают кобальтсодержащую жидкость 78, из которой выкристаллизовывают кобальт в виде сульфата кобальта или хлорида кобальта. Наряду с кобальтсодержащей жидкостью 78 образуется не содержащая кобальт жидкость 80, которая содержит никель и литий.

Фиг. 8b показывает дальнейшую переработку не содержащей кобальт жидкости 80. Сначала экстрагируют никель либо согласно первой альтернативе путем жидкостной экстракции и из полученной никельсодержащей жидкости 82 выкристаллизовывают никель в виде сульфата никеля или хлорида никеля. В альтернативном варианте никель осаждают, например, добавлением карбоната натрия. Из полученной тем самым целевой жидкости 34 осаждают литий согласно первой альтернативе в виде карбоната лития, согласно второй альтернативе - в виде фосфата лития, или согласно третьей альтернативе экстрагируют, например, с помощью Суапех 936, а затем осаждают в виде карбоната лития.

Фиг. 9 показывает утилизационную установку по изобретению согласно дополнительному варианту осуществления.

Фиг. 10 схематически показывает вариант осуществления установки 49 очистки графита, которая имеет промывное устройство 86. Промывное устройство 86 имеет емкость 88, в которой графит 20 смешивают с растворителем 90. Растворитель 90, в данном случае вода с 10 массовыми процентами N-метилпирролидона, нагревают до температуры $T_{90}=60^{\circ}\text{C}$. Смесь растворителя 90 и графита перемешивают с помощью мешалки. Посредством сепаратора 92 растворитель выводят из емкости 88, снижают температуру так, что уменьшается растворимость остаточного связующего в растворителе, и выпавшее в осадок остаточное связующее отделяют, например, отфильтровывают. После этого растворитель 90 возвращают в емкость 88.

Список ссылочных позиций

- 10 измельченный материал,
- 11 емкость,
- 12 серная кислота,
- 14 отходящий газ,
- 15 детектор фтора,
- 16 вскрытый материал,
- 18 вода,
- 20 графит,
- 22 устройство отделения графита,
- 24 черновая жидкость,
- 26 обезмеженная черновая жидкость,
- 27 фильтр с активированным углем,
- 28 чистая жидкость,
- 29 ионообменник,
- 30 раствор,
- 32 марганецсодержащая целевая жидкость,
- 34 целевая жидкость,
- 36 утилизационная установка,
- 37 транспортер,
- 38 электродный материал,
- 39 смесь,
- 40 реактор,
- 41 прибор определения температуры смеси,
- 42 смеситель,
- 43 устройство подачи серной кислоты,
- 44 выпускное устройство,
- 45 емкость с серной кислотой,
- 46 выщелачивающее устройство,
- 47 регулируемый ventиль,
- 48 устройство извлечения графита,
- 49 установка очистки графита,
- 50 экстрактор меди,
- 51 выщелачивающий реактор,

52 емкость,
53 печь,
54 сепаратор осадка,
55 классификатор,
56 сепаратор осадка Fe/Al/Ti,
57 газоподвод,
58 окислитель,
60 емкость,
62 сепаратор частиц,
63 устройство извлечения переходных металлов,
64 устройство жидкостной экстракции,
66 устройство жидкостной экстракции Co/Ni,
68 реакционная емкость,
70 устройство жидкостной экстракции Mn,
72 осадительный реактор,
74 концентратор,
76 не содержащая марганец целевая жидкость,
78 кобальтсодержащая жидкость,
80 не содержащая кобальт жидкость,
82 никельсодержащая жидкость,
84 установка жидкостной экстракции лития,
86 промывное устройство,
88 емкость,
90 растворитель,
92 сепаратор,
110 литиевая батарея,
114 станция демонтажа,
116 элементы,
118 измельчительный блок,
119 источник жидкого азота,
120 защитный газ,
124 дробленый материал,
126 сушильное устройство,
128 шлюз,
129 вакуумная установка,
130 вакуумный насос,
131 газ,
132 газоочистное устройство,
134 конденсатор,
136 фильтр с активированным углем,
138 емкость для конденсата,
140 регулируемый вентиль,
141 перемешивающее приспособление,
146 транспортировочная емкость,
148 подающий трубопровод,
150 баллон со сжатым газом,
 C_F концентрация фтора,
M направление движения материала,
 q_m дозируемый массопоток,
 T_A температура вскрытия,
 T_Z температура разложения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки литиевых батарей, включающий стадии:
 - (a) реагирование измельченного материала (10), который содержит измельченные компоненты электродов литиевых батарей, с концентрированной серной кислотой (12) при температуре вскрытия (T_A) по меньшей мере 100°C , в частности по меньшей мере 140°C , так что получают отходящий газ (14) и вскрытый материал (16),
 - (b) отведение отходящего газа (14) и
 - (c) гидрометаллургическое химическое извлечение по меньшей мере одного металлического компонента вскрытого материала (16).
2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что вскрытие измельченного материала (10) включает следующие стадии:
 - (a) смешение концентрированной серной кислоты (12) и измельченного материала (10), в результате чего получается смесь (39),
 - (b) определение температуры (T_M) смеси (39) и
 - (c) управление или регулирование
 - (i) дозируемого массопотока (q_m) серной кислоты (12) и/или
 - (ii) добавляемого массопотока (q_{10}) измельченного материала (10), так что температура смеси (T_M) остается в пределах заданного интервала (I) температуры смеси.
3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что вскрытие измельченного материала (10) включает следующие стадии:
 - (a) добавление концентрированной серной кислоты (12) с дозируемым массопотоком (q_m) к измельченному материалу (10) так, что получается смесь (39),
 - (b) определение температуры (T_M) смеси (39) и
 - (c) регулирование дозируемого массопотока (q_m) так, что температура смеси (T_M) остается в пределах заданного интервала (I) температуры смеси.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадиями:
 - (a) выщелачивание вскрытого материала (16), в частности, водной жидкостью (18), и
 - (b) перед гидрометаллургическим химическим извлечением по меньшей мере одного металлического компонента вскрытого материала (16), в частности, после выщелачивания вскрытого материала (16), проведение ионного обмена, при котором удаляют металлические примеси, в частности, цинк, и/или медь, и/или железо, и/или алюминий.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадией:

перед гидрометаллургическим химическим извлечением по меньшей мере одного металлического компонента вскрытого материала (16), в частности после выщелачивания вскрытого материала (16), проведение ионного обмена, при котором не удаляют кобальт, и/или никель, и/или марганец, и/или литий.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадией:

перед гидрометаллургическим химическим извлечением по меньшей мере одного металлического компонента вскрытого материала (16), в частности после выщелачивания вскрытого материала, адсорбирование органических компонентов, в частности, посредством активированного угля.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадиями:
 - (a) отделение, в частности отфильтровывание, графита (20), в результате чего получают черновую жидкость (24), и
 - (b) очистку графита (2) так, что снижают содержание неметаллических примесей, в частности связующего и кремния.
8. Способ по п.7, характеризующийся тем, что очистка включает нагревание до температуры T_Z разложения связующего, составляющей по меньшей мере 250°C и/или самое большее 700°C , в частности самое большее 430°C .
9. Способ по п.8, характеризующийся тем, что нагревание проводят в
 - (a) окислительной атмосфере,
 - (b) инертной атмосфере или
 - (c) восстановительной атмосфере.
10. Способ по п.7 или 8, характеризующийся стадиями:
 - (a) классификация графита (2) так, что образуются по меньшей мере одна тонкая фракция и одна крупная фракция, причем доля связующего в тонкой фракции по меньшей мере вдвое выше, чем в крупной фракции, и/или
 - (b) флотация графита (2) или связующего, в частности, в водной флотационной жидкости.
11. Способ по любому из пп.7-10, характеризующийся тем, что очистка включает растворение связующего из графита растворителем.
12. Способ по любому из пп.7-11, характеризующийся тем, что
 - (a) очистка включает ополаскивание и/или промывание кислотой, в частности серной кислотой, и

(b) очистку проводят до тех пор, пока концентрация металлических примесей не составит самое большее 10000 млн^{-1} .

13. Способ по любому из пп.7-12, характеризующийся тем, что

(a) очистка включает выщелачивание и/или промывание окислителем, и

(b) очистку проводят до тех пор, пока концентрация металлических примесей не составит самое большее 10000 млн^{-1} .

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадиями:

(a) отделение графита (20) от вскрытого материала (16), в результате чего получают черновую жидкость (24),

(b) выделение меди из черновой жидкости (24), так что образуется обезмеженная черновая жидкость (26),

(c) проведение ионного обмена после выделения меди.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадиями:

(a) удаление кобальта, в частности жидкостная экстракция кобальта посредством связывающего кобальт комплексообразователя, и/или

(b) удаление никеля, в частности жидкостная экстракция никеля посредством связывающего никель комплексообразователя, и/или

(c) удаление марганца, в частности жидкостная экстракция марганца посредством связывающего марганец комплексообразователя,

так что получают целевую жидкость (34).

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся тем, что при гидрометаллургическом химическом извлечении

(a) экстрагируют марганец перед кобальтом и/или

(b) экстрагируют кобальт перед никелем.

17. Способ по любому из пп.15, 16, характеризующийся тем, что удаление никеля включает осаждение гидрокарбоната никеля из чистой жидкости (28).

18. Способ по любому из пп.15-17, характеризующийся стадией: экстрагирование лития посредством жидкостной экстракции из целевой жидкости (34), в частности посредством связывающего литий комплексообразователя.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, характеризующийся стадией: после измельчения нагревание измельченного материала до температуры (T_E) удаления электролита свыше 80°C , так что электролит в измельченном материале (10) испаряется.

20. Утилизационная установка (36) для осуществления способа переработки литиевых батарей по любому из предшествующих пунктов, содержащая:

(a) измельчительный блок (118) для измельчения литиевых батарей (110), так что получается дробленый материал (124),

(b) сушильное устройство (126) для высушивания дробленого материала (124), так что получается измельченный материал (10),

(c) реактор (40), в частности нагреваемый смеситель принудительного действия или вращающаяся печь, для реагирования измельченного материала (10), который содержит измельченные компоненты электродов литиевых батарей, с концентрированной серной кислотой (12) при температуре вскрытия (T_A) по меньшей мере 100°C ,

(d) устройство (43) подачи серной кислоты для подачи серной кислоты (12) к измельченному материалу (10) и

(e) выпускное устройство (44), выполненное с возможностью отведения отходящего газа (14) из реактора (40).

21. Утилизационная установка (36) по п.20, характеризующаяся

(a) дозирующим устройством (43) для подачи дозируемого массопотока (q_m) концентрированной серной кислоты (12) к измельченному материалу (10) так, что образуется смесь (39), и

прибором (41) определения температуры смеси для определения температуры (T_M) смеси,

причем дозирующее устройство (43) предназначено для регулирования или управления дозируемым массопотоком (q_m) так, что температура (T_M) смеси остается в пределах заданного интервала (I) температуры смеси, и/или

(b) транспортером (37) для добавления измельченного материала (10) к серной кислоте (10) и

прибором (41) определения температуры смеси для определения температуры (T_M) смеси,

причем транспортер (37) предназначен для регулирования или управления добавляемым массопотоком (q_{10}) так, что температура (T_M) смеси остается в пределах заданного интервала (I) температуры смеси.

22. Утилизационная установка (36) по п.21, характеризующаяся

(a) сепаратором (54) осадка для отделения, в частности отфильтровывания, выпавших в осадок Cu или соединений Cu, и/или

(b) сепаратором (56) осадка Fe/Al/Ti для отделения, в частности отфильтровывания, выпавших в

осадок соединений железа, и/или алюминия, и/или титана.

23. Утилизационная установка (36) по п.21, характеризующаяся устройством (63) извлечения переходных металлов для

- (a) удаления кобальта, и/или
- (b) удаления никеля, и/или
- (c) удаления марганца

из чистой жидкости (28) так, что получается целевая жидкость (34).

24. Утилизационная установка (36) по п.23, характеризующаяся тем, что устройство (63) извлечения переходных металлов содержит устройство (64) жидкостной экстракции для

(i) жидкостной экстракции кобальта, в частности из чистой жидкости (28), в частности, посредством связывающего кобальт комплексообразователя, и/или

(ii) жидкостной экстракции никеля, в частности из чистой жидкости (28), в частности, посредством связывающего никель комплексообразователя, и/или

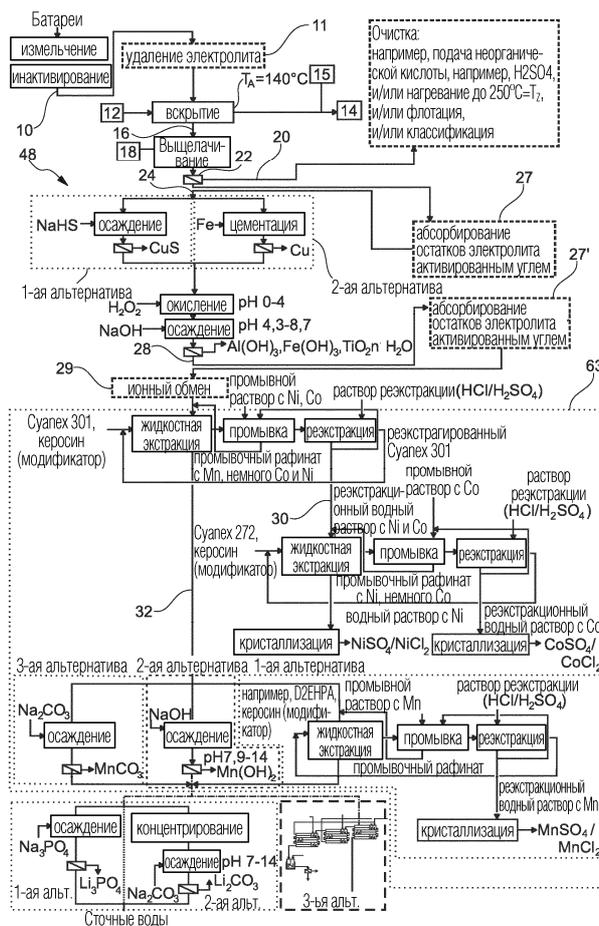
(iii) удаления марганца, в частности из чистой жидкости (28), в частности жидкостной экстракции марганца посредством связывающего марганец комплексообразователя, которое размещено за устройством (22) отделения графита по направлению потока материала (M).

25. Утилизационная установка (36) по любому из пп.20-24, характеризующаяся установкой (49) очистки графита для снижения содержания связующего в графите (20), которая включает

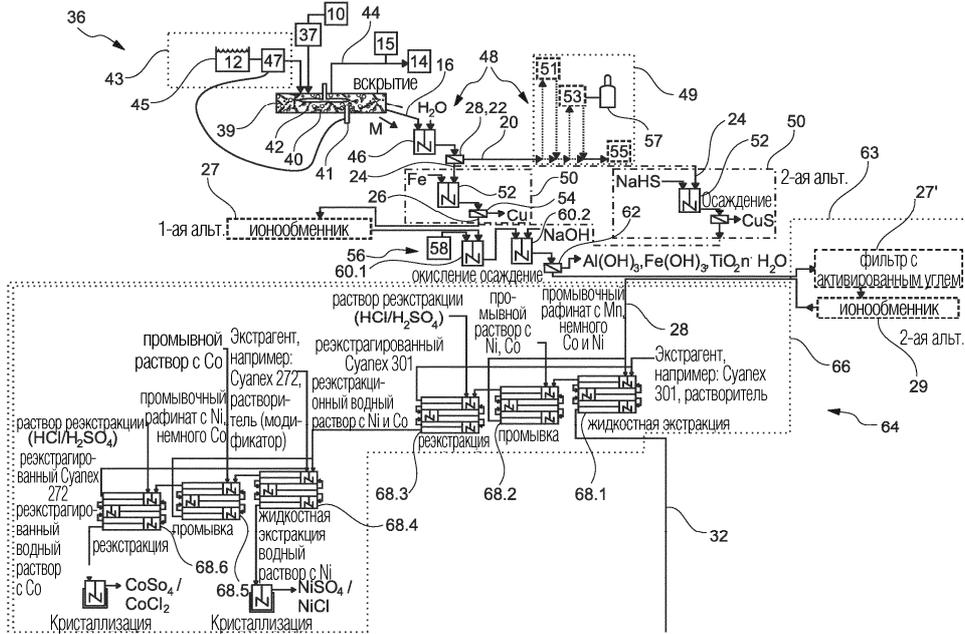
(a) классификатор (55) для классификации графита (20) так, что образуется по меньшей мере одна тонкая фракция и одна крупная фракция, причем доля связующего в тонкой фракции по меньшей мере вдвое больше, чем в крупной фракции, и/или

(b) промывное устройство (86) для растворения связующего из графита (20) растворителем (90), и/или

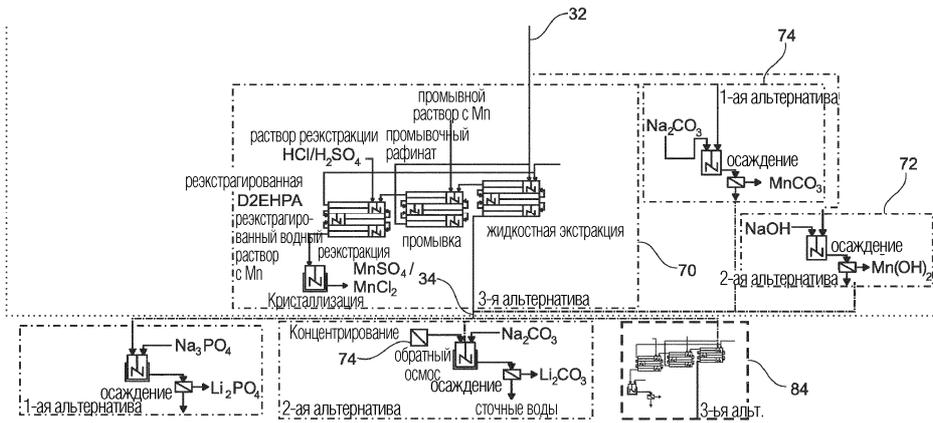
(c) выщелачивающий реактор (51) для очистки графита (20) ополаскиванием и/или промыванием кислотой, в частности серной кислотой, и/или окислителем.



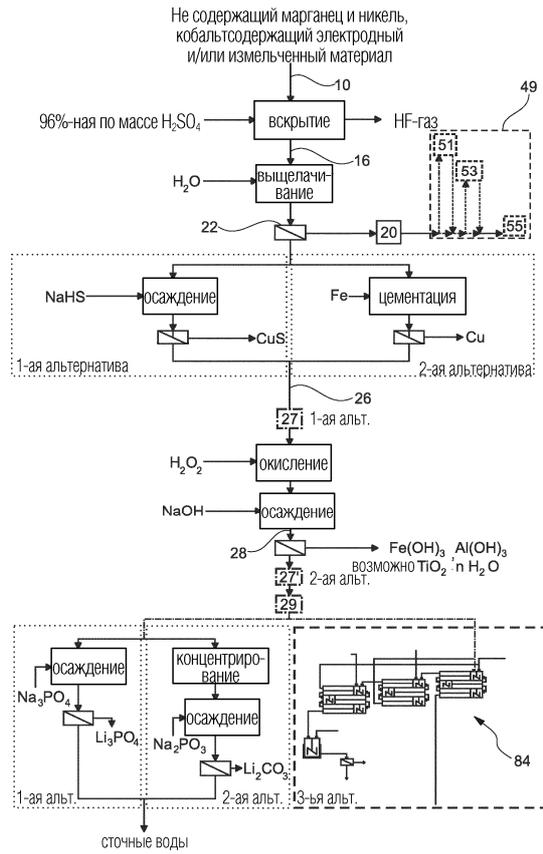
Фиг. 1



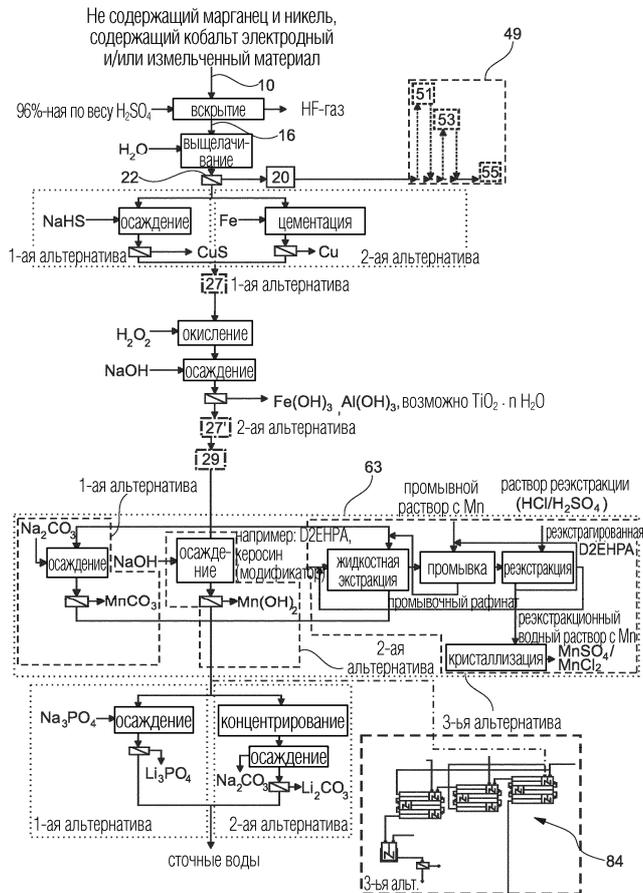
Фиг. 2а



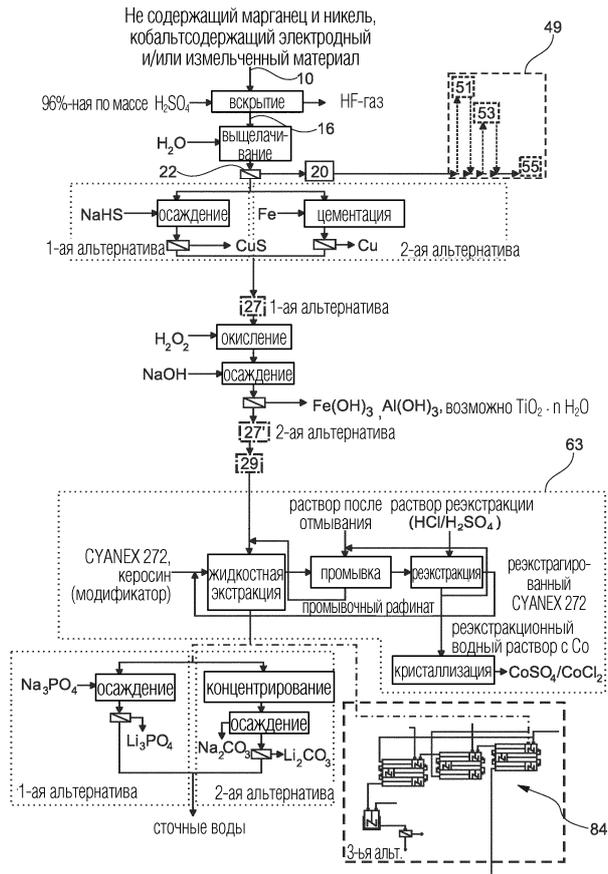
Фиг. 2б



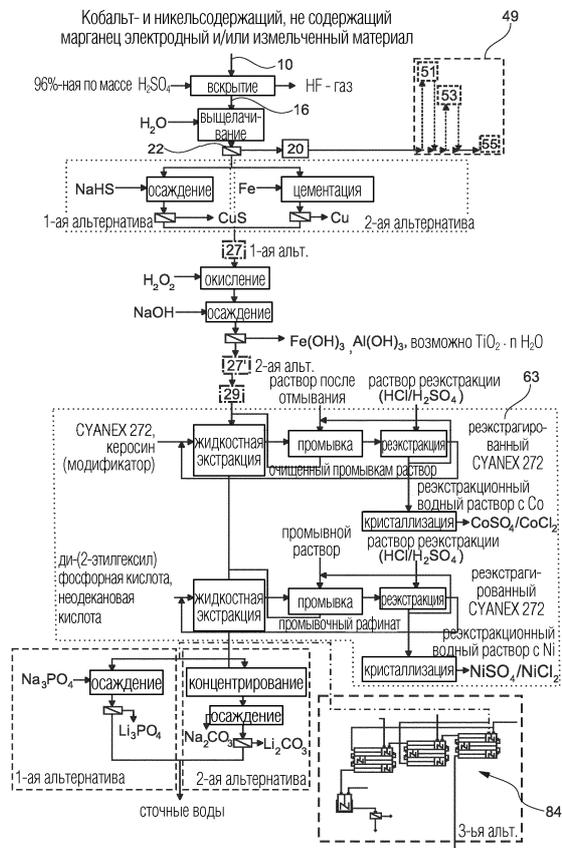
Фиг. 3



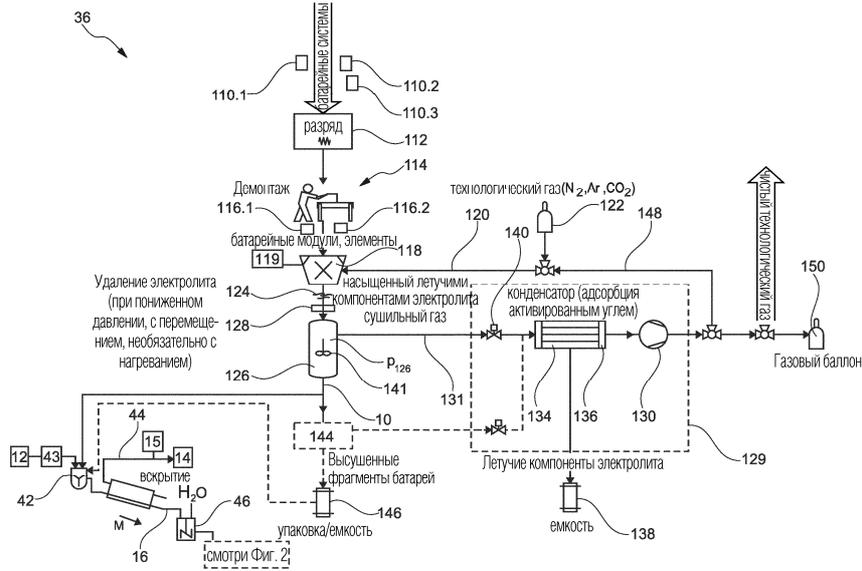
Фиг. 4



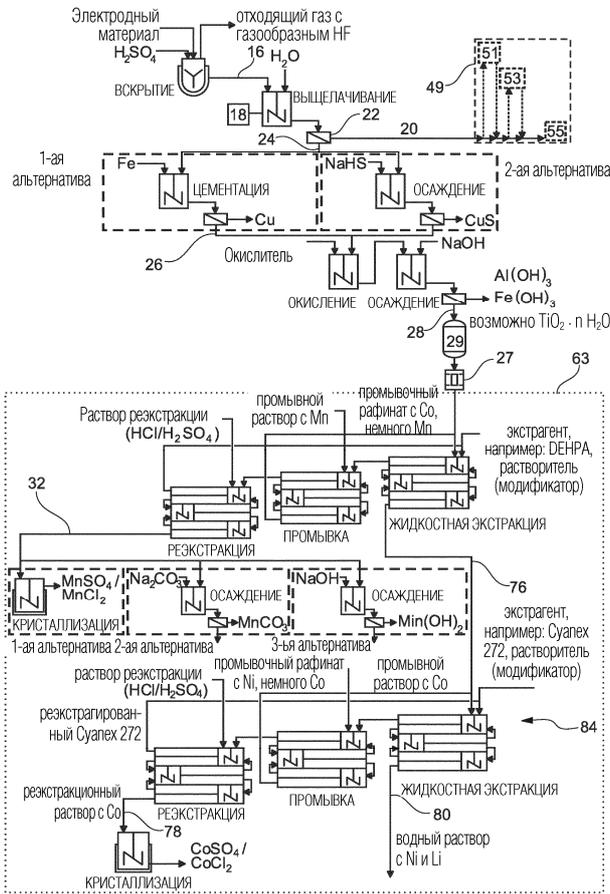
Фиг. 5



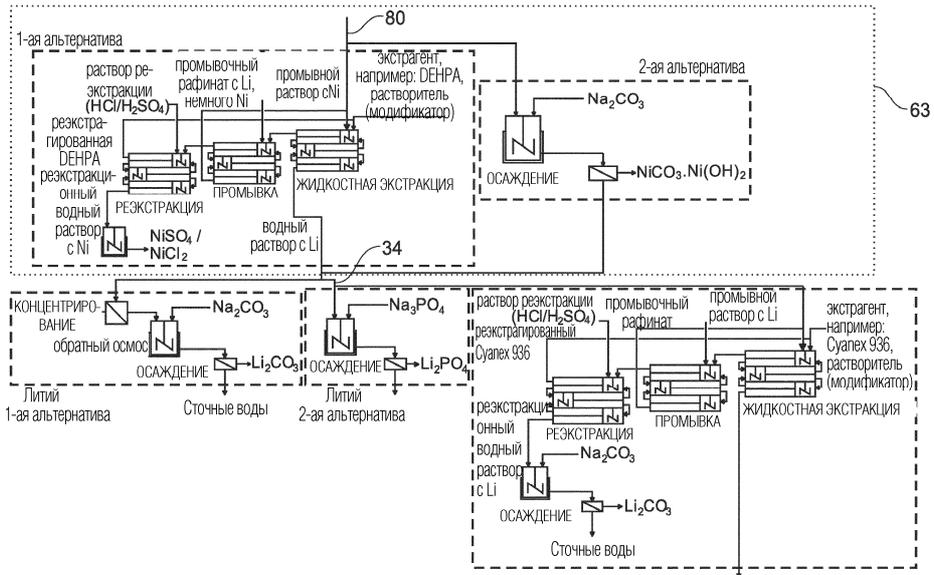
Фиг. 6



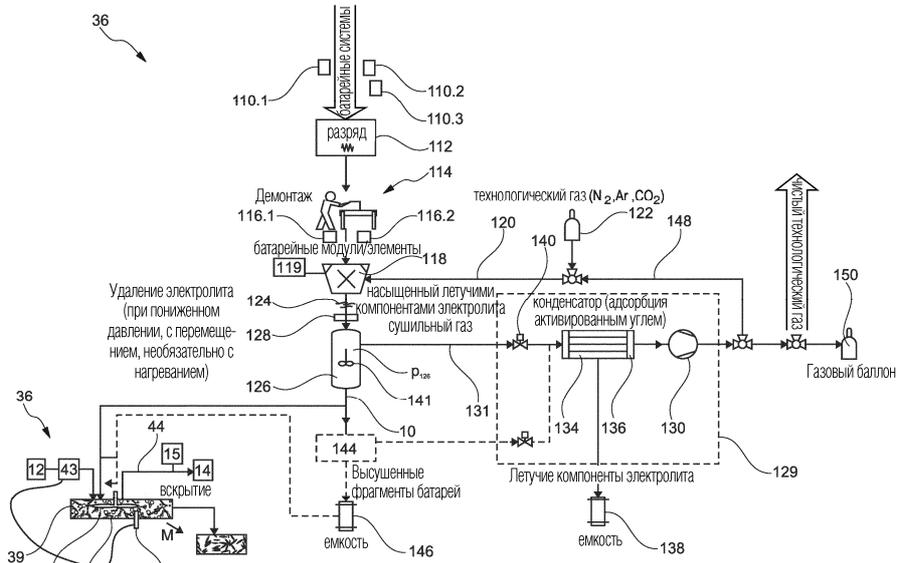
Фиг. 7



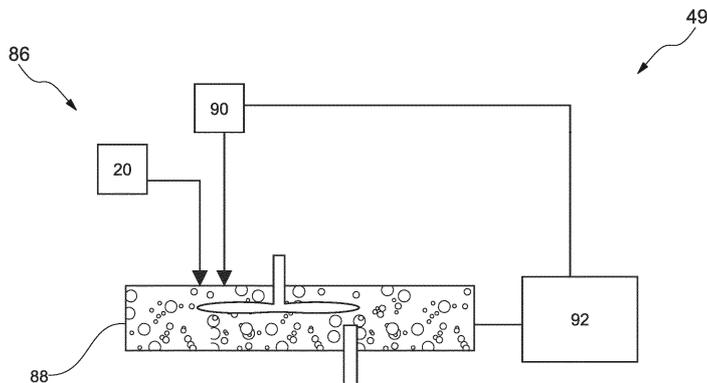
Фиг. 8a



Фиг. 8b



Фиг. 9



Фиг. 10

