

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202393268** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.03.05

(22) Дата подачи заявки
2022.05.24

(51) Int. Cl. *C21C 7/076* (2006.01)
C22B 1/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)
C22B 23/02 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

(54) **ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

(31) **21176046.7**

(32) **2021.05.26**

(33) **EP**

(86) **PST/EP2022/063978**

(87) **WO 2022/248436 2022.12.01**

(71) Заявитель:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
Шойнис Леннарт (BE)

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

(57) Настоящее изобретение касается двухстадийного способа плавки для извлечения Ni и Co из аккумуляторов и других источников. Указанный способ включает такие стадии: определение уровня окисления Oх и приготовление металлургической шихты, содержащей аккумуляторы; окислительная плавка металлургической шихты с вдуванием в расплав газа, содержащего O₂, до достижения заданного уровня окисления Oх; и, восстановительная плавка полученного шлака с использованием источника тепла и восстановителя. Этот способ более энергоэффективен по сравнению с одностадийным способом восстановительной плавки и обеспечивает получение сплава более высокой чистоты и более чистого конечного шлака.

A1

202393268

202393268

A1

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Настоящее изобретение относится к способу извлечения ценных металлов, таких как Ni и Co, из аккумуляторов и других источников. Получают сплав Ni-Co и шлака.

В последние годы наблюдается беспрецедентный рост количества электромобилей, в том числе благодаря новому законодательству в Европе и Китае, призванному постепенно сократить выбросы CO₂ от скоплений автомобилей и ограничить загрязнение воздуха в городах. Ожидается, что этот рост продолжится в течение следующих десятилетий. Внедрение электромобилей во многом зависит от производительности аккумуляторов, используемых для хранения электрической энергии. С целью получения максимальной плотности энергии при сохранении затрат под контролем, используют литий-ионные аккумуляторы. Многие из этих аккумуляторов содержат катоды на основе переходных металлов Ni, Mn и Co, поэтому их также называют аккумуляторами NMC. Ожидается, что с ростом рынка электромобильности спрос на эти металлы значительно увеличится.

Спрос на Ni и Co может даже превысить мировые производственные мощности. Co особенно важен, поскольку на данный момент его получают только как побочный продукт при производстве Ni и Cu. Рынок Ni значительно превышает рынок Co. Большая часть Ni идет на производство нержавеющей стали, где чистота не имеет большого значения. Однако сами металлы или соединения Ni и Co высокой чистоты уже в дефиците. Учитывая вышеизложенное, извлечение Ni и Co из использованных аккумуляторов является привлекательным предложением.

Предложено множество способов плавки, позволяющих извлекать металлы из отработанных аккумуляторов. В результате осуществления таких способов обычно получают сплав и шлак. Сплав, если он достаточно чистый, может быть пригоден, например, для изготовления катодного материала для литий-ионных аккумуляторов, благодаря чему цикл замыкается. Шлак, если он достаточно очищен от тяжелых металлов, может быть пригоден для использования в строительной отрасли или для безопасной утилизации.

Однако получение чистых сплавов и высокоочищенных шлаков с сохранением при этом затрат энергии представляет собой сложную задачу.

В Европе законодательство о классификации, маркировке и упаковке (CLP) ЕС № 1272/2008 требует маркировать все шлаки с более чем 0,1% содержанием Ni или Co как потенциально опасный материал. Кроме того, законодательство требует, чтобы конечные пользователи материала выполняли анализ рисков: это ухудшит или даже

запретит повторное использование таких шлаков в большинстве известных применений.

При выплавке металлургической шихты, содержащей Co и/или Ni, содержание тяжелых металлов в шлаке, как правило, будет превышать вышеупомянутый предел. Это, например, проиллюстрировано в Elwert et al. (World of Metallurgy – Erzmetall, GDMB-Medienverlag, Clausthal-Zellerfeld, Vol.65, no.3, 163-171, 2012) при обсуждении трех типичных шлаков и их подробных фазовых составов.

Дополнительное снижение общего содержания Ni и Co в шлаках до уровня ниже 0,1% возможно за счет увеличения степени восстановления. Однако эти реакции восстановления являются эндотермическими и, что более важно, требуют восстановителя, чаще всего на основе углерода. Требуемый уровень восстановления подразумевает, что C сгорает до CO, а не до CO₂. Это значительно ограничивает энтальпию, доступную для нагрева и плавления металлургической шихты, что требует использования дополнительных средств нагрева.

WO 2018073145 описывает добавление кобальтсодержащих материалов, таких как аккумуляторы, в конвертер Cu или Ni. Шихта содержит по существу штейн, т.е. сульфид металла. Как это обычно бывает в конвертерах, тепло плавления выделяется в результате окисления S до SO₂. Энтальпия этой реакции используется для плавления ограниченной части аккумуляторов вместе с сульфидной шихтой.

WO2011035915 описывает высокотемпературный способ переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов с получением сплава, содержащего Co, Ni и Cu, и шлака. Энергия выделяется за счет окисления Al и C в таких аккумуляторах, что соответствует способу автогенной плавки. В WO2011035915 указано, что для того, чтобы обеспечить такой автогенный способ, процент отработанных аккумуляторов в общем объеме шихты должен быть выше 153% - $3,5(Al+0,6C)$, где Al и C представляют собой % (мас.) Al и C в аккумуляторах. Основным источником Al в аккумуляторах является материал корпуса. Автогенная плавка согласно этому изобретению может быть достигнута только тогда, когда в общем объеме шихты присутствуют преимущественно аккумуляторы и когда аккумуляторы содержат высокие концентрации Al и/или C.

В последнее время на рынке стало более заметным присутствие новой конструкции аккумуляторных блоков с так называемой технологией cell-to-pack (СТР). Аккумуляторные блоки, в которых используется эта технология, характеризуются значительно меньшим содержанием Al. Вышеупомянутая формула математически потребует добавления более 100% аккумуляторов в шихту. Таким образом, автогенная плавка для таких аккумуляторов с низким содержанием алюминия становится невозможной.

Существуют и другие способы плавки аккумуляторов таких типов. Например, в

WO2016023778 используется электрическая плазма для подачи дополнительной энергии, необходимой для плавки аккумуляторов. Дополнительная энергия, конечно, приводит к более высоким затратам. Еще одним недостатком этого способа является более высокий уровень примесей в сплаве. Это также отмечено в WO2011035915.

Из EP2677048 известен двухстадийный способ плавки для извлечения металлов из отработанных литий-ионных аккумуляторов. Упомянутый патент описывает образование примесного сплава на первой стадии сильного восстановления с последующей очисткой на второй окислительной стадии. Первая стадия не является ни энергоэффективной, ни автогенной.

Настоящее изобретение раскрывает альтернативный двухстадийный способ плавки, который оптимизирует затраты энергии. Условия плавки позволяют выполнить автогенную плавку на первой стадии даже в случаях низкого содержания Al и C в отработанных аккумуляторах.

Этот результат достигают за счет более эффективного использования химической энергии отработанных аккумуляторов. Для этого на первой стадии плавки выбирают такие условия способа, чтобы окислить C до CO₂. В этом состоит отличие от известных способов, в которых сильно восстановительные условия подразумевают, что C окисляется только до CO. Окисление до CO₂ действительно гораздо более экзотермично, что обеспечивает необходимую энергию для расплавления всей шихты, даже если она содержит компоненты, не являющиеся отработанными аккумуляторами.

Из-за окислительных условий на первой стадии некоторое количество Ni и Co перейдет в шлак. Поэтому необходима вторая стадия – восстановительная очистка шлака. Эта вторая стадия, которую выполняют только на шлаке, который предпочтительно поддерживают в жидком состоянии, требует лишь минимального количества энергии. Таким образом, общие затраты энергии при сочетании двух стадий более выгодны, чем при одностадийном способе плавки.

Согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения, извлечение ценных металлов из металлургической шихты, содержащей шлакообразователи и литий-ионные аккумуляторы или продукты их переработки, содержащие Co, Ni, металлический Al и C, включает стадии:

- обеспечение металлургической плавильной печи, оборудованной средствами для погружного вдувания газа, содержащего O₂;

- определение уровня окисления O_x, характеризующего окислительные условия плавки, по формуле:

$$O_x = pCO_2 / (pCO + pCO_2),$$

где $0,1 < O_x < 1$, p_{CO} и p_{CO_2} представляют собой парциальное давление CO и CO_2 в контакте с расплавом;

- приготовление металлургической шихты, содержащей массовую долю V_f литий-ионных аккумуляторов или продуктов их переработки, по формуле:

$$1 > V_f > 0,3 / ((1 + 3,5 \cdot O_x) \cdot C) + 2,5 \cdot Al,$$

где O_x представляет собой уровень окисления, а Al и C представляют собой массовые доли, соответственно, металлического Al и C в указанных аккумуляторах или продуктах их переработки;

- окислительная плавка металлургической шихты вдуванием в расплав газа, содержащего O_2 , до достижения определенного уровня окисления O_x , с получением тем самым первого сплава с основной частью Ni , и первого шлака, содержащего остаточные количества Ni и Co ;

- отделение первого жидкого сплава от первого жидкого шлака; и,

- восстановительная плавка первого шлака с использованием источника тепла и восстановителя, с поддержанием восстановительного потенциала, обеспечивающего восстановление Ni и Co , с получением тем самым второго сплава и второго шлака, содержащего менее 1% (мас.) Ni , предпочтительно менее 0,5%, и более предпочтительно менее 0,1%.

Под «шлакообразователями» понимают: одно или несколько из числа шлакообразующих соединений, например, CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Могут также присутствовать другие шлакообразователи, хорошо известные специалисту. Шлакообразующие соединения могут быть добавлены как таковые, или они могут быть получены *in situ* из легко окисляемых металлов, присутствующих в шихте.

Под «литий-ионными аккумуляторами или продуктами их переработки» понимают: новые или отработанные аккумуляторы, аккумуляторы с истекшим сроком службы, производственный лом, предварительно обработанные аккумуляторные материалы, например, после измельчения или сортировки. Однако указанные продукты должны содержать значительные количества Co , Ni , металлического Al и C .

Под «основной частью» элемента понимают: более 50% (мас.) от количества элемента, присутствующего в металлургической шихте.

Минимальное значение 0,1 для уровня окисления O_x определяется необходимостью получения достаточного количества CO_2 для нагрева и плавления металлургической шихты, поскольку генерирования только CO , как правило, недостаточно. Верхний предел менее 1 соответствует предотвращению чрезвычайно окислительных условий, которые препятствовали бы попаданию основной части Ni в сплав на этой стадии плавки. При этом

предполагается, что CO и CO₂ находятся в контакте с расплавом, обеспечивая тем самым контроль окислительно-восстановительных условий.

Стадии определения уровня окисления O_x с долей Vf аккумуляторов должны привести к условиям, соответствующим указанным формулам. В зависимости от состава аккумуляторов необходимо убедиться, что расчетное значение Vf физически осуществимо, т.е. что Vf < 1. В противном случае следует определить более высокое значение O_x, до некоторого значения меньше 1.

Было установлено, что вышеуказанные рабочие условия действительны для доли аккумуляторов Vf более 0,3. Ниже этого значения аккумуляторы, скорее всего, не смогут обеспечить достаточно энергии для автогенной плавки всей металлургической шихты.

Чистые шлаки важны с экономической и экологической точки зрения. Несмотря на то, что пределы содержания Ni в 1% (мас.) и 0,5% (мас.) основаны на экономических соображениях, 0,1% представляет собой общепринятый верхний предел для повторного использования шлака в других полезных применениях.

Последовательность стадий определения уровня окисления O_x и приготовления металлургической шихты не имеет значения, если выполняются критерии упомянутых формул. Таким образом, исходя из заданной доли аккумуляторов Vf можно определить минимальный уровень окисления O_x. Этот обратный порядок является предметом второго варианта осуществления настоящего изобретения.

Согласно второму варианту осуществления настоящего изобретения извлечение ценных металлов из металлургической шихты, содержащей шлакообразователи и литий-ионные аккумуляторы или продукты их переработки, содержащие Co, Ni, металлический Al и C, включает такие стадии:

- обеспечение металлургической плавильной печи, оборудованной средствами для погружного вдувания газа, содержащего O₂;
- приготовление металлургической шихты с использованием массовой доли Vf литий-ионных аккумуляторов или продуктов их переработки в металлургической шихте;
- определение уровня окисления O_x, характеризующего окислительные условия плавки, по формуле:

$$O_x = pCO_2 / (pCO + pCO_2) > (((0,3/Vf - 2,5 \cdot Al)/C) - 1) / 3,5,$$

где $0,1 < O_x < 1$, pCO и pCO₂ представляют собой парциальное давление CO и CO₂ в контакте с расплавом, а Al и C представляют собой массовые доли, соответственно, металлического Al и C в указанных аккумуляторах или продуктах их переработки;

- окислительная плавка металлургической шихты с вдуванием в расплав газа, содержащего O₂, до достижения определенного уровня окисления O_x, с получением тем

самым первого сплава с основной частью Ni, и первого шлака, содержащего остаточные количества Ni и Co;

- отделение первого жидкого сплава от первого жидкого шлака; и,
- восстановительная плавка первого шлака с использованием источника тепла и восстановителя, с поддержанием восстановительного потенциала, обеспечивающего восстановление Ni и Co, с получением тем самым второго сплава и второго шлака, содержащего менее 1% (мас.) Ni, предпочтительно менее 0,5%, и более предпочтительно менее 0,1%.

В этом варианте осуществления настоящего изобретения уровень окисления Ox определяют после приготовления шихты. Следует убедиться, что расчетное значение Ox , которое должно учитывать желаемые условия окисления и автогенной плавки, совместимо с уровнем окисления $Ox < 1$.

Может быть показано, что формулы для определения V_f , исходя из Ox , и для определения Ox , исходя из V_f , эквивалентны.

Применение формул первого или второго вариантов осуществления настоящего изобретения приводит к получению автогенной шихты, что означает, что стадия окислительной плавки может быть выполнена с использованием исключительно энергии, содержащейся в аккумуляторах или продуктах их переработки. Отсутствует необходимость в добавлении дополнительной энергии, ни в виде топлива, кокса или другого источника углерода, ни в виде реакционноспособного соединения, в остальную часть металлургической шихты.

В реальных условиях небольшое количество энергии все же может быть подано ввиду различных причин, таких как, например, компенсация исключительно высоких тепловых потерь конкретной печи. Такие небольшие количества должны быть ограничены предпочтительно менее чем 50%, и более предпочтительно менее чем 10%, от общих затрат энергии на первой стадии плавки.

Тип печи и точная рабочая температура не имеют решающего значения, но температура должна позволять полностью расплавить металлургическую шихту с получением первого сплава и первого шлака. Общеизвестные печи, работающие при температурах от 1350°C до 1800°C, подходят для плавки шихты, содержащей литий-ионные аккумуляторы или продукты их переработки. Для обеспечения плавления широкого спектра исходных материалов предпочтительны температуры выше 1450°C, тогда как для ограничения потребления энергии предпочтительны температуры ниже 1550°C, как показано в примерах ниже.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения по любому из предыдущих

вариантов осуществления настоящего изобретения характеризуется стадией автогенно-окислительной плавки, т.е. использованием исключительно энергии, содержащейся в аккумуляторах или продуктах их переработки.

Разделение жидкого сплава и жидкого шлака очень распространено в металлургической промышленности, и достигается, например, так называемым «выпуском» жидких фаз из печи.

В другом варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения, шлак поддерживают в жидком состоянии между стадиями разделения жидких компонентов и стадией восстановительной плавки.

Это обеспечивает максимальное сохранение энергии, затраченной на нагрев и расплавление шихты на первой стадии плавки. Если шлак оставить охлаждаться и затвердевать, потребуется дополнительная энергия для его переплавки на стадии восстановительной плавки. Затрату этой дополнительной энергии часто можно допустить, в частности, в том случае, когда количество первого шлака значительно ниже, чем общее количество металлургической шихты.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения, газ, содержащий O_2 , представляет собой обогащенный воздух или чистый O_2 .

Этот пример осуществления настоящего изобретения приводит к меньшим потерям тепла, чем при использовании воздуха в качестве газа, содержащего O_2 .

В другом варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения, $O_x < 0,98$, предпочтительно $O_x < 0,95$.

Эти условия соответствуют несколько пониженному уровню окисления. Они все еще могут быть достаточными для осуществления автогенной плавки, обеспечивая при этом лучшие прямые выходы Ni и Co в первом сплаве.

В другом варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления, указанные шлакообразователи содержат по массе до 50% CaO, до 55% Al_2O_3 и до 65% SiO_2 .

Используя эти рекомендации, специалист в данной области техники легко получит шлак, имеющий достаточно низкую вязкость при рабочей температуре, чтобы обеспечить возможность декантации и разделения фаз. Шлакообразователи могут быть добавлены как таковые или могут быть получены *in situ* окислением металлов, присутствующих в шихте, таких как Si или Al.

В другом варианте осуществления по любому из предыдущих вариантов осуществления, способ включает стадию перемещения отделенного первого шлака во

вторую печь, подходящую для осуществления стадии восстановительной плавки, с получением таким образом второго сплава, содержащего Ni и Co, и обедненного второго шлака.

Таким образом, стадии плавки можно выполнять периодически с промежуточным выпуском сплава Ni-Co, или их можно выполнять в двух разных печах.

В другом варианте осуществления по предыдущему варианту осуществления настоящего изобретения, указанная вторая печь представляет собой электрическую печь.

Электрические печи действительно подходят в том случае, когда необходимы высокотемпературные и сильно восстановительные условия.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения способ включает стадию отделения второго жидкого сплава от второго жидкого шлака.

Этот второй сплав может быть дополнительно подвергнут гидрометаллургической обработке с отделением и очисткой металлов. Это подразумевает стадию выщелачивания, которую предпочтительно проводят после распыления сплава.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения по предыдущему варианту осуществления настоящего изобретения, способ включает стадию подачи отделенного второго сплава на стадию окислительной плавки металлургической шихты, предпочтительно в жидком состоянии.

Этот вариант осуществления настоящего изобретения приводит к превосходному общему выходу Ni и Co в первом сплаве, даже когда прямой выход первого сплава низок.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения по любому из предыдущих вариантов осуществления настоящего изобретения, способ включает стадии:

- распыление первого сплава; и,
- растворение распыленного сплава в кислой среде с получением металлосодержащего раствора, пригодного для дальнейшего гидрометаллургического рафинирования.

Уровень окисления первой стадии определяется параметром O_x , т.е. соотношением pCO_2 и $(pCO+pCO_2)$. На практике этот уровень приведет к тому, что большая часть Ni попадет в первый сплав. Остаточное количество Ni будет передаваться в первый шлак в концентрации более 2% (мас.), предпочтительно более 5%. Этот остаточный зашлакованный Ni вместе с любым зашлакованным Co будет восстановлен во втором сплаве.

В соответствии с вышеописанными примерами осуществления настоящего изобретения, окислительные рабочие условия на первой стадии приводят к получению

большого количества относительно чистого первого сплава Ni и Co, содержащего мало или вообще не содержащего других металлов, таких как Si, Fe или Mn. Эти условия позволяют полностью окислить по крайней мере часть углерода до CO₂, производя необходимую энергию для плавления шихты.

Восстановительные рабочие условия на второй стадии обеспечивают полное извлечение Ni и Co в небольшое количество второго сплава. Этот сплав может быть подвергнут дальнейшей обработке или переработан на первой стадии, обеспечивая превосходный общий выход никеля и кобальта. На второй стадии образуется чистый второй шлак с содержанием никеля менее 1% (мас.). Он не требует значительных затрат энергии, кроме компенсации тепловых потерь, особенно в случае, если первый шлак остается жидким.

Слишком сильные восстановительные условия на второй стадии не окажут критического вредного воздействия, но могут привести к образованию сплава, содержащего нежелательно большое количество Si и Mn. Кремний может создавать трудности во время последующей обработки сплава, поскольку он связан с проблемами фильтрации при гидрOMETаллургической обработке сплава. Восстановление Mn требует дополнительной энергии на второй стадии и поэтому является нежелательным после получения чистого шлака.

Специалист в данной области техники легко сможет контролировать степень восстановления дозированием восстановителей, таких как уголь или природный газ, руководствуясь наблюдаемыми свойствами Co, Ni и Mn.

Настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Металлургическую шихту по Таблице 1 приготавливали из 500 кг аккумуляторов, 80 кг известняка и 20 кг кремнезема. Использовали цилиндрическую печь диаметром 1 м, футерованную магнезиально-хромовым кирпичом толщиной 200 мм.

Шихту непрерывно добавляли в печь со скоростью 500 кг аккумуляторов в час, при этом температуру ванны поддерживали на уровне 1450°C без необходимости использования дополнительного количества кокса, природного газа или электроэнергии. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в аккумуляторах с применением погружного вдувания O₂ со скоростью 77 Нм³/ч. Эти условия соответствуют соотношению CO₂ к (CO+CO₂), равному 0,30.

Через 1 ч шлак (1.1) выпускали из печи, при этом сплав (1.1) давали остыть. Этот шлак в количестве 188 кг подавали во вторую печь, пока он был еще жидким. На второй стадии использовали электрическую печь.

Таблица 1. Материальный баланс первой стадии плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Аккумуляторы	500	(5)	-	-	7	7	12,3	26,3	3,5	2	15
Известняк	80	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Кремнезем	20	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Объем производства	Масса (кг)										
Шлак 1.1	188	21	12,5	24	15	1,1	0,8	0,5	4,5	5,2	-
Сплав 1.1	233	-	-	-	<0,1	14	26	56	4	-	-
Выход	Масса (%)										
Шлак 1.1	45	100	100	100	100	6,0	2,4	0,7	47,6	100	-
Сплав 1.1	55	-	0	0	0	94,0	97,6	99,3	52,4	0	-

Электрическая печь работала при температуре 1500°C, и в шлак в качестве восстановителя добавляли 3,5 кг кокса. Для поддержания температуры ванны на электрическую печь подавали 30 кВтч чистой электроэнергии.

Через 1 ч восстановления, после декантирования, шлак (1.2) и сплав (1.2) выпускали из печи, и давали остыть. Подробный материальный баланс представлен в Таблице 2.

Таблица 2: Материальный баланс второй стадии плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Шлак 1.1	188	21	12,5	24	15	1,1	0,8	0,5	4,5	5,2
Объем производства	Масса (кг)									
Шлак 1.2	172	22	13,7	26	14,9	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	5,4
Сплав 1.2	12	-	(0,2)	-	5,7	18	12,5	6	58	0
Выход	Масса (%)									
Шлак 1.2	93,5	100	99,8	100	97,4	0	0	0	16,5	100
Сплав 1.2	6,5	-	(0,2)	0	2,6	100	100	100	83,5	0

Пример 2 (сравнительный)

Металлургическую шихту по Таблице 3 приготавливали из 500 кг аккумуляторов, 80 кг известняка и 20 кг кремнезема. Использовали цилиндрическую печь диаметром 1 м, футерованную магнезиально-хромовым кирпичом толщиной 200 мм.

Шихту непрерывно добавляли в печь со скоростью 500 кг аккумуляторов в час, при этом температуру ванны поддерживали на уровне 1450°C без необходимости использования дополнительного количества кокса, природного газа или электроэнергии. Для достижения желаемой степени восстановления и высокого выхода металла вдували O₂ со скоростью 42 Нм³/ч. Применяемые условия соответствуют соотношению CO₂ к (CO+CO₂), равному 0,0, т.е., по существу, присутствовал только СО и отсутствовал СО₂. Для поддержания желаемой температуры потребовалось 220 кВтч чистой электроэнергии.

Через 1 ч восстановления, после декантирования, шлак (2) и сплав (2) выпускали из печи, и давали остыть. Подробный материальный баланс представлен в Таблице 3.

Таблица 3. Материальный баланс одностадийной плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Mn	Co	Cu	Ni	Fe	Li	C
		(Al) (%)	(Si) (%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Аккумуляторы	500	(5)	-	-	7	7	12,3	26,3	3,5	2	15
Известняк	80	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Кремнезем	20	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Объем производства	Масса (кг)										
Шлак 2	150	25,2	15,8	30,5	6,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,9	-
Сплав 2	262	-	(0,3)	-	6,6	13,3	23	50	6,6	-	1,2
Выход	Масса (%)										
Шлак 2	36	100	93,3	100	36,1	0,4	0,2	0,1	0	100	-
Сплав 2	64	0	6,7	0	63,9	99,6	99,8	99,9	100	0	-

Сравнение Примера 1 и Примера 2.

Первый сплав (1.1), полученный в Примере 1, содержал меньше примесей чем сплав (2) из сравнительного Примера 2. Особенно это касается С и Mn, концентрация которых в Примере 1 упала ниже предела обнаружения 0,1% по сравнению с 1,2% для С и 6,6% для Mn. То же самое относится и к Fe, концентрация которого в первом сплаве (1.1) составила

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
	(%)										
Шлак 3.1	80	100	100	100	100	80,1	26,4	20,6	97,2	100	-
Сплав 3.1	20	0	0	0	0	19,9	73,6	79,4	2,8	0	-

Шихту непрерывно добавляли в печь со скоростью 500 кг аккумуляторов в час, при этом температуру ванны поддерживали на уровне 1450°C без необходимости использования дополнительного количества кокса, природного газа или электроэнергии. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в аккумуляторах с применением погружного вдувания O₂ со скоростью 140 Нм³/ч. Эти условия соответствуют соотношению CO₂ к (CO+CO₂), равному 0,85.

Через 1 ч образовавшийся шлак (3.1) выпускали из печи, и давали остыть. Всего 922 кг шлака (3.1) выпускали, и подавали во вторую печь, пока он еще был жидким. На этой стадии использовали электрическую печь.

Электрическая печь работала при температуре 1500°C, и в шлак добавляли 45 кг кокса. Через 1 ч восстановления, после декантирования, сплав (3.2) и шлак (3.2) выпускали из печи, и давали остыть. Подробный материальный баланс представлен в Таблице 5. Для поддержания температуры ванны на электрическую печь подавали 190 кВтч чистой электроэнергии.

Таблица 5: Материальный баланс второй стадии плавки.

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Mn	Co	Cu	Ni	Fe	Li
		(Al) (%)	(Si) (%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Шлак 3.1	922	26,3	13,8	18	10,2	6,4	4,5	1,7	1,7	3,2
Объем производства	Масса (кг)									
Шлак 3.2	707	31,5	18	23,3	10,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,7
Сплав 3.2	150	-	(0,4)	-	10,2	39	12	27,8	11,2	0
Выход	Масса (%)									
Шлак 3.2	82	100	99	100	83	0	0	0	0	100
Сплав 3.2	18	0	1	0	17	100	100	100	100	0

Этот пример иллюстрирует, что способ позволяет осуществлять автогенную обработку даже в том случае, когда значительная часть шихты содержит другие компоненты, помимо аккумуляторов. Однако необходима более высокая степень окисления: 0,85 в Примере 3 по сравнению с 0,30 в Примере 1. В результате получается первый сплав (3.1), богатый Ni и обедненный железом. Эти характеристики являются предпочтительными. Однако выходы Ni и Co на первой стадии плавки ниже. Этот более низкий выход может быть полностью компенсирован переработкой сплава со второй стадии плавки на первой стадии плавки.

Пример 4

Литий-ионные аккумуляторы с составом, приведенным в Таблице 6, плавил согласно настоящему изобретению в цилиндрической печи диаметром 1 м, футерованной магнезиально-хромовым кирпичом толщиной 200 мм.

Приготавливали металлургическую шихту, содержащую 180 кг известняка и 150 кг кремнезема в качестве флюсов, и 500 кг литий-ионных аккумуляторов.

Смесь непрерывно добавляли в печь со скоростью 500 кг аккумуляторов в час, и поддерживали температуру ванны на уровне 1350°C без необходимости использования кокса, природного газа или электроэнергии. Энергия выделялась за счет окисления Al и C из аккумуляторов, с погружным вдуванием O₂. В случае шихты, указанной в Таблице 6, вдували 91 Нм³/ч O₂. Эти условия соответствуют соотношению CO₂/(CO+CO₂),

равному 0,45.

Через 1 ч фазы выпускали из печи. Сплав (4.1) давали остыть. Шлак (4.1) в количестве 400 кг подавали во вторую печь, пока он еще был жидким. На второй стадии использовали электрическую печь.

Таблица 6: Материальный баланс первой стадии плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Аккумуляторы	500	(5)	-	-	7,2	7,8	12,5	7,2	1	3	15
Известняк	180	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
SiO ₂	150	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Объем производства	Масса (кг)										
Шлак 4.1	400	8,4	39,5	25	8,9	1,5	0,6	0,5	1	3,7	-
Сплав 4.1	130	-	-	-	<0,1	25	46	27	1	-	-
Выход	Масса (%)										
Шлак 4.1	75	100	100	100	100	6,0	2,4	0,7	47,6	100	-
Сплав 4.1	25	0	0	0	0	94,0	97,6	99,3	52,4	0	-

После первой стадии шлак отделяли, и транспортировали в электрическую печь, где поддерживали температуру 1500°C, и вместе с 400 кг шлака добавляется 10 кг кокса в час. Через 1 ч восстановления, после декантирования, сплав и шлак выпускали из печи, и давали остыть. Подробный материальный баланс представлен в Таблице 7.

Таблица 7: Материальный баланс второй стадии плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Шлак 4.1	400	8,4	39,5	25	8,9	1,5	0,6	0,5	1	3,7
Объем производства	Масса (кг)									
Шлак 4.2	375	6,7	43	27	9,5	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	3,7

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Сплав 4.2	16	-	(0,2)	-	5,8	44	14	13	23	BDL
Выход	Масса (%)									
Шлак 4.2	96	100	99,9	100	97,5	0	0	0	45	100
Сплав 4.2	4	0	0,1	0	2,5	100	100	100	55	0

Пример 5

Металлургическую шихту по Таблице 8 приготавливали из 500 кг литий-ионных аккумуляторов, 100 кг известняка и 40 кг кремнезема. Использовали цилиндрическую печь диаметром 1 м, футерованную магнезиально-хромовым кирпичом толщиной 200 мм.

Шихту непрерывно добавляли в печь со скоростью 500 кг аккумуляторов в час, при этом температуру ванны поддерживали на уровне 1550°C без необходимости использования дополнительного количества кокса, природного газа или электроэнергии. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в аккумуляторах с применением погружного вдувания O₂ со скоростью 77 Нм³/ч. Эти условия соответствуют соотношению CO₂ к (CO+CO₂), равному 0,30.

Через 1 ч образовавшийся шлак (5.1) выпускали из печи, в то время как сплав (5.1) давали остыть. Этот шлак, в количестве 188 кг, подавали во вторую печь, пока он еще был жидким. На этой второй стадии использовали электрическую печь.

Таблица 8: Материальный баланс первой стадии плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Аккумуляторы	500	(5)	-	-	2,4	2,6	5	20,8	1	2	15
Известняк	100	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Кремнезем	40	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Объем производства	Масса (кг)										
Шлак 1.1	188	21	22,4	30	6,2	0,6	0,3	0,5	1	5,3	-
Сплав 1.1	143	-	-	-	<0,1	8	16	72	2	-	-

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Выход	Масса (%)										
Шлак 1.1	57	100	100	100	100	9,0	2,4	0,9	39,7	100	-
Сплав 1.1	43	-	0	0	0	91,0	97,6	99,1	60,3	0	-

Электрическая печь работала при температуре 1500°C, и в шлак в качестве восстановителя добавляли 3,5 кг кокса.

Через 1 ч восстановления, после декантирования, шлак (5.2) и сплав (5.2) выпускали из печи, и давали остыть. Подробный материальный баланс представлен в Таблице 9.

Таблица 9: Материальный баланс второй стадии плавки

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al ₂ O ₃ (Al) (%)	SiO ₂ (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Шлак 5.1	188	21	22,4	30	6,2	0,6	0,3	0,5	1	5,3
Объем производства	Масса (кг)									
Шлак 5.2	175	20	25	33	6,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,4
Сплав 5.2	5	-	(0,3)	-	9,4	22	11	20	37	0
Выход	Масса (%)									
Шлак 5.2	97,2	100	99,9	100	96	0	0	0	0	100
Сплав 5.2	2,8	-	(0,1)	0	4	100	100	100	100	0

Заключение:

Пример 4 и Пример 5 демонстрируют автогенный способ с разными температурами первой стадии плавки.

Сравнение использованной доли аккумуляторного сырья с минимальной необходимой долей аккумуляторов (Vf) для автогенной плавки, с использованием состава аккумуляторов и уровня окисления, $Ox = pCO_2 / (pCO + pCO_2)$, $1 > Vf > 0,3 / ((1 + 3,5 \cdot Ox) \cdot C) + 2,5 \cdot Al$.

В Примере 4 доля аккумуляторов составляла 60%, тогда как для автогенной плавки

требуется 59%. Таким образом, в Примере 4 показана минимальная необходимая доля аккумуляторов для автогенной плавки при данном составе аккумуляторов и выбранном уровне окисления. Способ осуществляли при температуре 1350°C, достаточной для того, чтобы шлак и сплав оставались жидкими.

В Примере 5 доля аккумуляторов составляла 78%, тогда как для автогенной плавки требуется 69%. Таким образом, в Примере 5 использовали более высокую долю аккумуляторов, по сравнению с минимумом, необходимым для автогенной плавки, и способ осуществляли при температуре 1550°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения ценных металлов из металлургической шихты, содержащей шлакообразователи и литий-ионные аккумуляторы или продукты их переработки, содержащие Co, Ni, металлический Al и C, включающий такие стадии:

- обеспечение металлургической плавильной печи, оборудованной средствами для погружного вдувания газа, содержащего O₂;

- определение уровня окисления O_x, характеризующего окислительные условия плавки, по формуле:

$$O_x = pCO_2 / (pCO + pCO_2),$$

где $0,1 < O_x < 1$, pCO и pCO₂ представляют собой парциальное давление CO и CO₂ в контакте с расплавом;

- приготовление металлургической шихты, содержащей массовую долю Vf литий-ионных аккумуляторов или продуктов их переработки, по формуле:

$$1 > Vf > 0,3 / ((1 + 3,5 \cdot O_x) \cdot C) + 2,5 \cdot Al,$$

где O_x представляет собой уровень окисления, а Al и C представляют собой массовые доли, соответственно, металлического Al и C в указанных аккумуляторах или продуктах их переработки;

- окислительная плавка металлургической шихты вдуванием в расплав газа, содержащего O₂, до достижения определенного уровня окисления O_x, с получением тем самым первого сплава с основной частью Ni, и первого шлака, содержащего остаточные количества Ni и Co;

- отделение первого жидкого сплава от первого жидкого шлака; и,

- восстановительная плавка первого шлака с использованием источника тепла и восстановителя, с поддержанием восстановительного потенциала, обеспечивающего восстановление Co и Ni, с получением тем самым второго сплава и второго шлака, содержащего менее 1% (мас.) Ni, предпочтительно менее 0,5%, и более предпочтительно менее 0,1%.

2. Способ извлечения ценных металлов из металлургической шихты, содержащей шлакообразователи и литий-ионные аккумуляторы или продукты их переработки, содержащие Co, Ni, металлический Al и C, включающий такие стадии:

- обеспечение металлургической плавильной печи, оборудованной средствами для погружного вдувания газа, содержащего O₂;

- приготовление металлургической шихты с использованием массовой доли Vf литий-ионных аккумуляторов или продуктов их переработки в металлургической шихте;

- определение уровня окисления O_x , характеризующего окислительные условия плавки, по формуле:

$$O_x = pCO_2 / (pCO + pCO_2) > (((0,3/B_f - 2,5 \cdot Al)/C) - 1) / 3,5$$

где $0,1 < O_x < 1$, pCO и pCO_2 представляют собой парциальное давление CO и CO_2 в контакте с расплавом, а Al и C представляют собой массовые доли, соответственно, металлического Al и C в указанных аккумуляторах или продуктах их переработки;

- окислительная плавка металлургической шихты вдуванием в расплав газа, содержащего O_2 , до достижения определенного уровня окисления O_x , с получением тем самым первого сплава с основной частью Ni , и первого шлака, содержащего остаточные количества Ni и Co ;

- отделение первого жидкого сплава от первого жидкого шлака; и,

- восстановительная плавка первого шлака с использованием источника тепла и восстановителя, с поддержанием восстановительного потенциала, обеспечивающего восстановление Co и Ni , с получением тем самым второго сплава и второго шлака, содержащего менее 1% (мас.) Ni , предпочтительно менее 0,5%, и более предпочтительно менее 0,1%.

3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором стадия окислительной плавки является автогенной.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором первый шлак поддерживают в жидком состоянии между стадией разделения жидких компонентов и стадией восстановительной плавки.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором газ, содержащий O_2 , представляет собой обогащенный воздух или чистый O_2 .

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором $O_x < 0,98$, предпочтительно $O_x < 0,95$.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором указанные шлакообразователи содержат по массе до 50% CaO , до 55% Al_2O_3 и до 65% SiO_2 .

8. Способ по любому из пп.1-7, также включающий стадию перемещения отделенного первого шлака во вторую печь, подходящую для осуществления стадии восстановительной плавки, с получением таким образом второго сплава, содержащего Ni и Co , и обедненного второго шлака.

9. Способ по п. 8, в котором указанная вторая печь представляет собой электрическую печь.

10. Способ по любому из пп. 1-9, также включающий стадию отделения второго жидкого сплава от второго жидкого шлака.

11. Способ по п. 10, также включающий стадию перемещения отделенного второго

сплава на стадию автогенной плавки, предпочтительно в жидком состоянии.

12. Способ по любому из пп. 1-11, также включающий такие стадии:

- распыление первого сплава; и,
- растворение распыленного сплава в кислой среде с получением металлосодержащего раствора, пригодного для дальнейшего гидрометаллургического рафинирования.