

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047882**(13) **B9**

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

- (15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в биб. данных, код ИНИД (57)
исправления в формуле: п.1
- (48) Дата публикации исправления
2024.10.09, Бюллетень №10'2024
- (45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.25
- (21) Номер заявки
202393283
- (22) Дата подачи заявки
2022.05.13
- (51) Int. Cl. *C22B 1/00* (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 23/02 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)
C21C 7/076 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)

**(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ ИЛИ ИХ
ЛОМА**

- (31) 21176046.7
(32) 2021.05.26
(33) EP
(43) 2024.03.18
(86) PCT/EP2022/063010
(87) WO 2022/248245 2022.12.01
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮМИКОР (BE)
- (72) Изобретатель:
Яги Риохей, Шойнис Леннарт (BE)
- (74) Представитель:
Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)
- (56) US-A1-2017229744
ELWERT T ET AL: "Phase composition of
high lithium slags from the recycling of lithium
ion batteries", WORLD OF METALLURGY -
ERZMETALL, GDMB - MEDIENVERLAG,
CLAUSTHAL-ZELLERFELD, DE, vol. 65, no.
3, 1 May 2012 (2012-05-01), pages 163-171,
XP009185147, ISSN: 1613-2394 cited in the
application page 168
CN-A-111129632
AU-B2-509658
UM HYUNGSIC ET AL: "Corrosion
Behavior of MgO-C Refractory in Ferromanganese
Slags", ISIJ INTERNATIONAL, [Online] vol.
52, no. 1, 1 January 2012 (2012-01-01), pages
62-67, XP055949065, JP ISSN: 0915-1559, DOI:
10.2355/isijinternational.52.62 Internet Retrieved
from the Internet: URL:https://www.jstage.jst.go.jp/
article/isijinternational/52/1/52_1_62/_pdf>[retrieved
on 2022-08-04] page 65 - page 66

- (57) Изобретение относится к пирометаллургии и раскрывает способ и шлак, пригодные для извлечения Ni и Co из литий-ионных батарей или их лома. Состав шлака определяют в соответствии с: $10\% < MnO < 40\%$; $(CaO + 1,5 \cdot Li_2O) / Al_2O_3 > 0,3$; $CaO + 0,8 \cdot MnO + 0,8 \cdot Li_2O < 60\%$; $(CaO + 2 \cdot Li_2O + 0,4 \cdot MnO) / SiO_2 \geq 2,0$; $Li_2O \geq 1\%$; и $Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Li_2O + MnO + FeO + MgO > 85\%$. Этот состав особенно подходит для ограничения или предотвращения коррозии печей, футерованных магнийсодержащим огнеупорным кирпичом.

047882
B9

047882
B9

Изобретение относится к пирометаллургии и, более конкретно, касается извлечения Ni и Co из литий-ионных батарей или их лома.

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 батарей, используемых для хранения электрической энергии. С целью получения максимальной плотности энергии при сохранении затрат под контролем, в качестве предпочтительного варианта используют литий-ионные аккумуляторные батареи. Многие из этих батарей содержат катоды на основе переходных металлов Ni, Mn и Co, поэтому их также называют батареями NMC. Ожидается, что с ростом рынка электромобильности спрос на эти металлы значительно увеличится.

Спрос на Ni и Co может даже превысить мировые производственные мощности. Кобальт особенно важен, поскольку на данный момент его получают только как побочный продукт при производстве Ni и Cu. Рынок никеля значительно превышает рынок кобальта. 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 отработанных литий-ионных батарей или их лома является, таким образом, привлекательным предложением.

Существует несколько известных способов переработки литий-ионных батарей, в которых оксиды никеля, кобальта и меди восстанавливают до металла, и концентрируют в фазе сплава при высокой температуре.

В WO2017121663 описаны составы шлаков, полученных промышленным способом, и раскрыто влияние MnO на вязкость шлака и извлечение кобальта. Основными компонентами шлака, описанными в указанном источнике, являются CaO, SiO₂, Al₂O₃, Li₂O и MnO (MnO₂). Обнаруженные концентрации MnO в этих шлаках очень низкие, и указанный выше источник направлен на ограничение количества MnO в шлаке. Elwert et al. (Phase composition of high lithium slags from the recycling of lithium-ion batteries: World of Metallurgy-ERZMETALL, vol. 65 (3), 2012, pp. 163-171) исследуют фазовый состав трех различных шлаков с целью разработки возможных способов обогащения шлака для извлечения лития. Hu et al. (Recovery of Co, Ni, Mn, and Li from Li-ion batteries by smelting reduction-Part II: A pilot-scale demonstration: Journal of Power Sources, vol. 483, 2021, 229089) предложили способ переработки литий-ионных батарей их плавкой с флюсующими добавками при температуре выше 1500°C, в результате чего получают шлак и сплав, содержащий Ni, Co и Mn. Как Elwert, так и Hu описывают составы шлаков с концентрациями MnO значительно ниже 10%.

С другой стороны, современные литий-ионные батареи обычно содержат повышенное количество Mn. Это затрудняет образование шлаков с небольшими количествами Mn, так как для того, чтобы большее количество Mn попало в фазу сплава, а не в фазу шлака, потребуется или разбавлять Mn, добавляя большее количество флюсующих добавок, или выбирать более восстановительные условия для таких процессов. В первом случае увеличивается расход флюсующих добавок и общее количество получаемого шлака, в то время как во втором случае увеличивается трудоемкость последующей гидрометаллургической обработки сплава из-за более высокого содержания в нем Mn. В обоих случаях экономические показатели способа значительно снизятся.

В WO12140951, WO13080266 и WO20013294 предложены способы переработки лома литий-ионных батарей для извлечения Ni и Co, с удержанием примесей, таких как Fe и P, в фазе шлака. Хотя указано, что Mn может быть основным компонентом полученного шлака, предпочтительный диапазон или конкретное воздействие MnO в таких шлаках не определены. Кроме того, в WO12140951 и WO13080266 основное внимание уделяют легкоплавким шлакам с высоким содержанием железа.

Vest et al. (Friedrich Slag design for lithium recovery from spent batteries: Int. Work. Met. Interact., vol. 9 (93), 2010, pp. 93-106) описывают теоретические расчеты шлаков с высоким содержанием MnO. Wittkowski et al. (Speciation of Manganese in a Synthetic Recycling Slag Relevant for Lithium Recycling from Lithium-Ion Batteries: Metals, vol. 11(2), 2021, p. 188) исследуют фазовый состав различных литийсодержащих шлаков, образующихся при переработке литий-ионных аккумуляторов.

В CN 103924088 и EP 3269832 описаны способы плавки в ванне для отработанных батарей с получением сплава, содержащего Co и/или Ni, и шлака с высоким содержанием SiO₂ и MnO.

Ни в одном из вышеприведенных источников предшествующего уровня техники не раскрыт состав шлака по настоящему изобретению.

Несмотря на то, что во всех вышеперечисленных источниках раскрыты шлаки с относительно более высоким содержанием MnO, в них не описаны условия способа по настоящему изобретению, и не сообщается о каком-либо влиянии составов образующихся шлаков с высоким содержанием MnO на стенки печи. Обычно стенки печи выполняют из огнеупорного кирпича. Основной компонент такого кирпича - магний. Примерами такого кирпича являются магнийсодержащий кирпич (содержание магния обычно выше 90%) или хромомagneзиевый кирпич (содержание магния обычно 50-70%). Было замечено, что обычные шлаки во время работы печи растворяют магний из стенок, что со временем приводит к износу или коррозии стенок печи. Это является постоянной проблемой, приводящей к высоким затратам на тех-

ническое обслуживание, поскольку необходимо регулярно останавливать печь и заменять огнеупорные кирпичи. Эта проблема проявляется еще сильнее при более высоких рабочих температурах, например, выше 1550°C.

Таким образом, цель настоящего изобретения - обеспечить способ извлечения Ni и Co из литий-ионных батарей, увеличивающий при этом срок службы печи за счет работы со специальной системой шлаков с высоким содержанием MnO и Li₂O, составленной таким образом, чтобы магнийсодержащий огнеупорный кирпич подвергался меньшей коррозии в ходе работы. Достижимое снижение износа в значительной степени способствует общей экономичности способа по настоящему изобретению.

Согласно первому варианту осуществления, способ извлечения Ni и Co из литий-ионных батарей или их лома включает такие стадии:

обеспечение печи, футерованной магнийсодержащим огнеупорным кирпичом;

обеспечение шихты, содержащей шлакообразователи и литий-ионные батареи или их лом; и

выплавка шихты в восстановительных условиях с получением сплава, содержащего основную часть Ni и Co, и шлака;

и отличается тем, что шлак имеет массовый процентный состав, соответствующий:

$$10\% < \text{MnO} < 40\%;$$

$$(\text{CaO} + 1,5 \cdot \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0,3;$$

$$\text{CaO} + 0,8 \cdot \text{MnO} + 0,8 \cdot \text{Li}_2\text{O} < 60\%;$$

$$(\text{CaO} + 2 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,4 \cdot \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2,0;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\%; \text{ и,}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%.$$

Под "шлакообразователями" понимают: одно или несколько из числа шлакообразующих соединений, например, CaO, Al₂O₃ и SiO₂. 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, таких как алюминий.

Под "литий-ионными батареями или их ломом" понимают, например: новые или забракованные литий-ионные аккумуляторы, отработанные аккумуляторы или аккумуляторы с истекшим сроком службы, производственный либо аккумуляторный лом, электродные материалы или предварительно обработанные материалы батарей, например, после измельчения или сортировки, включая так называемую "черную массу". При этом указанные продукты должны содержать значительные количества Co и/или Ni.

Под "основной частью" элемента или соединения понимают: более 50% (мас.) от соответствующего количества, присутствующего в шихте. Указанное определение может включать диапазон с нижним значением, выбранным из 55%, 60%, 65%, 70% и 75%, и верхним значением, выбранным из 80%, 85%, 90%, 95% и 100%.

Содержание MnO в шлаке играет ключевую роль в настоящем изобретении. Для наблюдения эффекта подавления растворения MgO в шлаке из магнийсодержащего огнеупорного кирпича, которым выложена печь, необходимо, чтобы его содержание в шлаке составляло не менее 10%. Предпочтительно наличие по меньшей мере 15% MnO. Более того, полезно иметь содержание MnO 10-40% в относительно небольшом количестве шлака, поскольку уменьшение объема шлака способствует подавлению растворения MgO. С другой стороны, добавление большего количества флюсующих добавок, которое приводит к увеличению общего объема шлака и разбавлению процентного содержания MnO, увеличивает количество MgO, растворяющегося из огнеупорного кирпича, и, таким образом, оказывает отрицательное влияние.

Кроме того, важен верхний предел содержания MnO в шлаке, поскольку он способствует поддержанию температуры плавления шлака на достаточно низком уровне. Шлаки, содержащие до 40% MnO, по настоящему изобретению, плавятся при температуре ниже 1500°C. Для подавления растворения MgO из магнийсодержащего огнеупорного кирпича полезны более низкие температуры в сочетании с определенным количеством MnO. Количества MnO, превышающие 40%, повышают температуру плавления шлака выше 1500°C, особенно в случае, когда шлак также содержит относительно большие количества Al₂O₃, например, более 50%, и, таким образом, менее предпочтительны.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание MnO в шлаке составляет 30% или менее. Процентное содержание Mn в шлаке стандартизировано как "процент MnO". Однако точная степень окисления Mn в таких шлаках не всегда является четко определенной. Так, оксид марганца ("MnO") может представлять собой также смесь моновидного MnO с диоксидом марганца MnO₂. Однако предполагается, что доля моновидного MnO значительно превышает 95%, особенно в выбранных условиях восстановительной реакции.

MnO обычно имеет зеленый цвет, тогда как MnO₂ обычно имеет черно-коричневый или черно-серый цвет, что обусловило его название "марганцевый черный". Зеленый цвет будет виден лишь в случае, если содержание моновидов достаточно велико.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание CaO в шлаке составляет 15% или более, предпочтительно 20% или более.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание CaO в шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 30% или менее.

Минимум CaO, составляющий 15%, сохраняет шлак достаточно жидким и обеспечивает легкость обращения с ним. Предпочтительны более высокие количества CaO, такие как 20% или более, поскольку CaO способствует подавлению растворения Mg из магнийсодержащего огнеупорного кирпича, так как Ca и Mg имеют схожие химические центры в шлаке. Выполнение процесса с предпочтительным верхним пределом CaO, составляющим 30%, способствует поддержанию температуры плавления шлака ниже 1600°C. Слишком большое количество CaO, такое как более 50%, значительно повышает температуру плавления шлака, и поэтому его следует избегать.

Кроме того, было замечено, что помимо MnO и CaO, Li₂O также подавляет растворение Mg из магнийсодержащего огнеупорного кирпича, в то время как увеличение количества SiO₂ оказывает отрицательный эффект. Это отражено в уравнении $(CaO + 2 \cdot Li_2O + 0,4 \cdot MnO) / SiO_2 \geq 2,0$. Ожидается, что при переработке литий-ионных батарей количество Li₂O в шлаке будет значительным.

Согласно другому варианту осуществления, содержание Al₂O₃ в шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 40% или менее, поскольку слишком высокие количества Al₂O₃ повышают температуру плавления шлака.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание Fe в шлаке составляет 25% или менее, предпочтительно 10% или менее.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, сумма Al₂O₃, SiO₂, CaO, Li₂O, MnO, FeO и MgO составляет 90% или более, предпочтительно 95% или более.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, соотношение $(CaO + 2 \cdot Li_2O + 0,4 \cdot MnO) / (SiO_2 + 0,2 \cdot Al_2O_3)$ составляет >1,5.

Состав шлака и рабочая температура являются критическими факторами для способа, раскрытого в данном описании. Настоящее изобретение обеспечивает баланс между соединениями, которые защищают стенки печи (например, MnO, CaO, Li₂O), и соединениями, которые отрицательно влияют на стенки печи, хотя они либо неизбежны (например, Al₂O₃ из Al в сырье), либо необходимы по другим причинам (например, SiO₂ необходим для понижения температуры плавления шлака). Кроме того, состав шлака обеспечивает подходящую текучесть шлака и минимальный перегрев шлака при желаемой рабочей температуре. Предпочтительна как можно более низкая температура, остающаяся при этом выше температуры плавления сплава.

Этот баланс отражен как в предложенных условиях процесса, так и в составе самого шлака.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, стадию плавки шихты выполняют при температуре по меньшей мере 1400°C, чтобы обеспечить полное плавление металлургической шихты, и на максимум 300°C выше точки ликвидуса шлака, предпочтительно на максимум 100°C выше точки ликвидуса шлака. Нижний предел предпочтителен для того, чтобы избежать даже частичного затвердевания полученного сплава и шлака. Верхний предел предпочтителен для того, чтобы избежать перегрева шлака. Более высокие температуры способствуют растворению Mg из магнийсодержащего огнеупорного кирпича. Таким образом, для снижения износа, а также для экономии энергии обычно предпочтительны более низкие температуры. Перегрев шлака отрицательно влияет на растворение магнийсодержащего огнеупорного кирпича шлаком.

Описанное соотношение CaO и Li₂O к Al₂O₃ в шлаке способствует поддержанию достаточно низкой температуры плавления шлака, предпочтительно ниже 1700°C, более предпочтительно ниже 1650°C, еще более предпочтительно ниже 1600°C, и наиболее предпочтительно ниже 1550°C.

Несмотря на их полезное влияние на срок службы магнийсодержащего огнеупорного кирпича, ограничение общего содержания CaO, MnO и Li₂O в шлаке одинаково актуально, поскольку температура плавления шлака станет слишком высокой, если CaO + 0,8·MnO + 0,8·Li₂O превысит 60%.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, стадия плавки включает такие под стадии:

- отбор образца шлака;
- охлаждение образца шлака и оценивание его цвета; и,
- в случае если образец шлака зеленый, завершение стадии плавки; или,
- в случае если образец шлака не зеленый, продолжение стадии плавки после корректировки уровня pO₂ для достижения более восстановительных условий.

Под "отбором образца шлака" понимают взятие небольшого образца шлака и оценивание его цвета, при этом процесс продолжают в выбранных условиях.

Оценивание цвета может быть легко выполнено визуально. Мониторинг изменения цвета, по сравнению с химическим анализом шлака, позволяет быстро и эффективно определить, что шлак содержит определенный минимальный процент MnO. Более того, как будет более подробно описано ниже, было замечено, что зеленый цвет шлака также указывает на то, что основная часть Co, содержащегося в сырье, снижается, переходя в сплав. Без ограничения теорией, действительно считается, что изменение цвета на зеленый является результатом восстановления MnO₂ до MnO, а также восстановления типично более

темных оксидов, например Ni и Co.

Визуальный осмотр представляет собой быстрый и простой способ узнать, следует ли скорректировать, оптимизировать и/или завершить процесс с заданными условиями, что позволяет сэкономить время и производственные затраты. Таким образом, проверка цвета является надежным средством контроля выполнения металлургической операции.

В данном контексте "зеленый" определяют как цвет с оттенком, яркостью и цветностью в следующем диапазоне в соответствии со стандартом ASTM D1535-14 (2018):

Оттенок от 5GY до 5BG;

Яркость: ≥ 3 ; и

Цветность: ≥ 3 .

Примеры зеленого цвета показаны в "Geological Rock-Color Chart with Genuine Munsell Color Chips", выпущенной Munsell Color в 2009 году.

Рабочие условия выбирают таким образом, чтобы основная часть Mn окислялась до шлака, а основная часть Co и Ni восстанавливалась до сплава. Для обеспечения наибольшей экономичности процесса предпочтительно, чтобы в сплаве было собрано $>90\%$ Co и Ni, более предпочтительно $>95\%$, и наиболее предпочтительно $>98\%$. Уровень pO_2 в способе по настоящему изобретению легко корректируется для достижения этих благоприятных выходов.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, уровень pO_2 доводят до $10^{-7} > pO_2 > 10^{-12}$, предпочтительно до $pO_2 < 10^{-8}$, более предпочтительно до $pO_2 < 10^{-8,5}$, и наиболее предпочтительно до $pO_2 < 10^{-9}$.

Таким образом, предпочтительные уровни pO_2 , составляющие 10^{-8} , $10^{-8,5}$ и 10^{-9} , а также предел, составляющий 10^{-12} , представляют собой более восстановительные условия по сравнению с уровнем pO_2 , составляющим 10^{-7} .

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, цвет шлака - зеленый. При плавке шихты в восстановительных условиях цвет шлака по ходу процесса обычно меняется от черного-серого или черно-коричневого до зеленого.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, печь представляет собой электрическую печь. Использование электрической печи или электродуговой печи (EAF) обеспечивает большую гибкость в случае, если желательны или необходимы более высокие рабочие температуры. Еще одним преимуществом является то, что это позволяет получать выгоду за счет цены на электроэнергию в непиковые периоды или за счет электроэнергии, производимой экологически чистыми источниками, такими как местные ветряные электростанции.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, литийсодержащий металлургический шлак имеет массовый процентный состав, соответствующий:

$10\% < MnO < 40\%$;

$(CaO + 1,5 \cdot Li_2O) / Al_2O_3 > 0,3$;

$CaO + 0,8 \cdot MnO + 0,8 \cdot Li_2O < 60\%$;

$(CaO + 2 \cdot Li_2O + 0,4 \cdot MnO) / SiO_2 \geq 2,0$;

$Li_2O \geq 1\%$; и,

$Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Li_2O + MnO + FeO + MgO > 85\%$.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, литийсодержащий металлургический шлак имеет зеленый цвет.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание MnO в литийсодержащем металлургическом шлаке составляет 30% или менее.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание CaO в литийсодержащем металлургическом шлаке составляет 15% или более, предпочтительно 20% или более.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание CaO в литийсодержащем металлургическом шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 30% или менее.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание Al_2O_3 в литийсодержащем металлургическом шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 40% или менее.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, содержание Fe в литийсодержащем металлургическом шлаке составляет 25% или менее, предпочтительно 10% или менее. В шлаке с высоким содержанием FeO, содержащем более 10% FeO и, соответственно, даже более 20% FeO, CoO не может быть восстановлен до металлического Co без переноса относительно больших количеств металлического Fe в фазу сплава. Это значительно увеличивает затраты на любую последующую гидрометаллургическую обработку полученного сплава и, следовательно, менее желательно.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается применение литийсодержащего металлургического шлака в качестве шлакообразователя в пирометаллургическом процессе переработки. Полученный металлургический шлак содержит CaO и SiO_2 и поэтому может быть использован в качестве шлакообразователя в новых операциях.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается применение ли-

тийсодержащего металлургического шлака в качестве шлакообразователя в способе по первому варианту осуществления настоящего изобретения, тем самым частично или полностью заменяя шлакообразователи на этапе подачи шихты, содержащей шлакообразователи.

Повторное использование полученного металлургического шлака в новых операциях обеспечивает большую гибкость в выборе рабочих условий, таких как уровень pO_2 процесса. Например, при использовании более окислительных условий, в результате чего в шлак попадает больше Co и/или Ni, эти ценные металлы не были бы потеряны, а скорее были бы восстановлены в новом рабочем цикле, где, возможно, были бы использованы более восстановительные условия для извлечения большего количества Co и/или Ni.

При повторном использовании этого металлургического шлака в качестве шлакообразователя в новом процессе или в качестве исходного шлака для того же процесса следует учитывать, что поступающие батареи или их лом могут содержать дополнительные количества соединений, таких как Al, Mn или Li, которые после их окисления попадут в шлак. Следовательно, соответствующие количества Al_2O_3 , MnO или Li_2O в шлаке возрастут. Несмотря на то, что количество Li_2O считается менее критичным, количества Al_2O_3 и MnO оказывают более непосредственное влияние на температуру плавления. В другом варианте осуществления настоящего изобретения, предпочтительный верхний предел содержания MnO составляет 30%, чтобы обеспечить запас для поступления свежего MnO из новой шихты.

Повторное использование металлургического шлака по настоящему изобретению возможно лишь в ограниченном числе циклов, благодаря поступающим свежим соединениям. Для определения того, возможно ли дальнейшее повторное использование шлака, следует изучить состав шлака и сравнить его со спецификациями состава, приведенными в данном описании. Как приемлемый долгосрочный вариант, возможна очистка и повторное использование по крайней мере части металлургического шлака, с добавлением его свежими шлакообразователями.

Как описано выше, шлак по настоящему изобретению способствует значительному подавлению растворения MgO из огнеупорного кирпича. Однако этого невозможно избежать полностью. Это приводит к еще одному положительному побочному эффекту при переработке шлака. Растворенный MgO из огнеупорных кирпичей (полученный в результате незначительного растворения MgO во время предыдущих процессов плавки) накапливается в шлаке, что в сочетании с MnO, Li_2O и CaO способствует подавлению дальнейшей коррозии огнеупорного кирпича. Это делает повторное использование полученного шлака особенно привлекательным.

Следующие примеры приведены для дополнительной иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения.

Пример 1

Измеряли растворение MgO из стенок магнийсодержащих тиглей, с использованием нескольких шлаков с различным составом. Различные соединения, содержащиеся в литий-ионных батареях или их ломе, а также их оксиды, такие как FeO, Al_2O_3 , Li_2O и MnO, соответственно, плавил вместе с CaO и SiO_2 в качестве флюсующих добавок в тигле из MgO емкостью 1 л. Общая масса добавленных оксидов составляла 1000 г. Соотношение FeO, Al_2O_3 , Li_2O и MnO выбирали для отображения типичного состава существующих литий-ионных батарей.

Тигли постепенно нагревали со скоростью нагрева $150^\circ C/ч$ с использованием индукционной печи. При полном расплавлении шлаков тигли выдерживали при температуре $1400^\circ C$, $1450^\circ C$ или $1500^\circ C$. После 2 ч нагрева расплавленные шлаки извлекали из тиглей, и закачивали водой. В табл. 1 приведен состав шлаков, полученных в этом примере.

Таблица 1
Состав полученных шлаков

Шлак к	Температура, а, $^\circ C$	Состав (%)							Условия (CaO + 2·Li ₂ O + 0,4·MnO)/SiO ₂
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	MgO	MnO	
1-1	1450	15,8	3,6	20,5	34,2	1,0	2,5	22,3	2,8
1-2	1450	19,7	1,6	18,7	19,7	2,9	2,3	35,3	2,0
1-3	1400	17,7	0,0	19,6	47,1	1,0	1,9	12,7	3,1
1-4	1400	23,8	0,0	19,8	24,7	19,8	1,1	10,8	2,9
1-5	1500	19,2	1,9	16,3	21,1	19,2	0,9	18,2	3,5
1-6	1500	18,6	0,9	8,8	10,6	29,4	1,4	28,4	4,3

Шлак к	Температур а, °С	Состав (%)							Условия (CaO + 2·Li ₂ O + 0,4·MnO)/SiO ₂
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	MgO	MnO	
1-7	1500	9,2	2,7	11,9	1,8	33,0	3,9	32,7	8,8

Концентрации MgO в указанных шлаках были относительно невысокими (от 0,9% до 3,9%). Этот результат указывает на то, что растворение MgO из стенок тигля в выбранных условиях хорошо подавлялось.

Эксперименты выполняли с составами шлаков, не содержащими Ni, Co или Cu, поскольку количество этих металлов в конечных шлаках обычно очень мало и, таким образом, по существу не влияет на свойства шлака.

Сравнительный Пример 2

Измеряли растворение MgO из стенок магнийсодержащих тиглей, с использованием шлаков с различным составом. Различные соединения, содержащиеся в литий-ионных батареях или их ломе, а также их оксиды, такие как FeO, Al₂O₃ и MnO, соответственно, плавил вместе с CaO и SiO₂ в качестве флюсующих добавок в тигле из MgO емкостью 1 л. Общая масса добавленных оксидов составляла 1000 г.

Тигли постепенно нагревали со скоростью нагрева 150°С/ч с использованием индукционной печи. При полном расплавлении шлаков тигли выдерживали при температуре 1400°С или 1450°С в течение 2 ч. После 2 ч нагрева расплавленные шлаки извлекали из тиглей, и закачивали водой. В табл. 2 приведен состав шлаков, полученных в этом примере.

Таблица 2
Состав полученных шлаков

Шлак	Температура, °С	Состав (%)							Условия (CaO + 2·Li ₂ O + 0,4·MnO)/SiO ₂
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	MgO	MnO	
2-1	1450	31,0	3,4	20,3	11,5	0,9	11,6	21,3	0,7
2-2	1450	27,1	1,3	16,1	9,3	2,5	13,2	30,4	1,0
2-3	1400	32,0	0,0	18,2	32,0	0,0	8,7	9,1	1,1

По сравнению со шлаками от 1-1 до 1-3, использованными в Примере 1, в данном примере содержание SiO₂ в шлаках доведено до более высокого уровня, тогда как содержание CaO, Li₂O и/или MnO доведено до более низкого уровня. Измеренные концентрации MgO в указанных шлаках были относительно высокими (от 8,7% до 13,2%), что указывает на то, что в соответствующих шлаках растворились относительно большие количества MgO из тиглей.

Как и в Примере 1, шлаки не содержали Ni, Co или Cu.

Обсуждение Примера 1 и Примера 2

Шлаки, полученные в Примере 1, содержали меньше MgO, чем шлаки, полученные в Сравнительном Примере 2. В условиях Примера 1 видимой деградации MgO тигля не наблюдалось, тогда как в условиях Примера 2 стенки тигля становились тоньше. Шлаки, содержащие относительно низкие концентрации SiO₂ и относительно высокие общие концентрации Li₂O, CaO и/или MnO, подавляли растворение MgO, как показано в Примере 1. Более конкретно, растворение MgO в шлаке эффективно подавлялось, когда соотношение (CaO + 2Li₂O + 0,4MnO)/SiO₂ составляло 2 или выше.

Пример 3

В печь диаметром 1 м, свежешуфтованную хромомagneзиевым огнеупорным кирпичом толщиной 200 мм, загружали 500 кг отработанных литий-ионных аккумуляторных батарей. К литий-ионным батареям добавляли 80 кг известняка и 20 кг песка. Температуру ванны поддерживали на уровне 1450-1500°С, позволяющем поддерживать как шлак, так и сплав достаточно текучими для облегчения выпуска и обработки. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в батареях, с применением погружного вдувания O₂. Скорость вдувания выбирали такой, чтобы обеспечить сильно восстановительные условия, т.е. pO₂, составляющее 10⁻⁹. Для компенсации потерь тепла в печи добавляли природный газ. После 1 ч нагрева, полученный сплав и шлак разделяли сливом. В табл. 3 показан анализ входной и выходной фаз процесса.

Таблица 3
Входная и выходная фазы процесса

Подаваемое количество	Масса (кг)	Состав (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Батареи	500	26,3	7,0	12,3	3,5	-	-	5,0	2,0	7,0	15	-
Известняк	80	-	-	-	-	4,8	53,3	-	-	-	11,4	-
Кремнезем	20	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
Выход												
Сплав	243	54,3	14,1	25,0	5,5	-	-	-	-	1,1	-	-
Шлак 3	189	0,2	0,5	0,6	2,5	12,7	22,8	(25,1)	(11,4)	(22,0)	-	1,2

В ходе обработки батарей видимой деградации магнийсодержащего огнеупорного кирпича не наблюдалось. Концентрация MgO в полученном шлаке составила только 1,2%, что соответствует потере 2,3 кг MgO из огнеупорного кирпича, которая считается низкой. Соотношение $(CaO + 2Li_2O + 0,4MnO)/SiO_2$ составило 4,3. Таким образом, этот шлак эффективно препятствовал изнашиванию стенок печи.

Сравнительный Пример 4

В печь диаметром 1 м, свежefутерованную хромомагниевым огнеупорным кирпичом толщиной 200 мм, загружали 500 кг отработанных литий-ионных аккумуляторных батарей. К литий-ионным батареям добавляли 50 кг известняка и 50 кг песка. Температуру ванны поддерживали на уровне 1450-1500°C, позволяющем поддерживать как шлак, так и сплав достаточно текучими для облегчения выпуска и обработки. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в батареях, с применением погружного вдувания O₂. Скорость вдувания выбирали такой, чтобы обеспечить сильно восстановительные условия, т.е. pO₂, составляющее 10⁻⁹. Для компенсации потерь тепла в печи добавляли природный газ. После 1 ч нагрева полученный сплав и шлак разделяли сливом. В табл. 4 показан анализ входной и выходной фаз процесса.

Таблица 4
Входная и выходная фазы процесса

Подаваемое количество	Масса (кг)	Состав (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Батареи	500	26,3	7,0	12,3	3,5	-	-	5,0	2,0	7,0	15	-
Известняк	50	-	-	-	-	4,8	53,3	-	-	-	11,4	-
Кремнезем	50	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
Выход												
Сплав	241	54,6	14,1	25,2	5,5	-	-	-	-	0,6	-	-
Шлак 4	220	0,1	0,4	0,5	2,1	23,7	12,3	(21,5)	(9,8)	(19,7)	-	9,0

Концентрация MgO в полученном шлаке составила 9,0%, что соответствует потере 19,8 кг MgO из огнеупорного кирпича и, следовательно, значительному износу стенок печи.

Соотношение $(CaO + 2Li_2O + 0,4MnO)/SiO_2$ составило 1,7.

Пример 5

В печь диаметром 1 м, свежefутерованную хромомагниевым огнеупорным кирпичом толщиной 200 мм, загружали 500 кг отработанных литий-ионных аккумуляторных батарей. К литий-ионным батареям добавляли 50 кг известняка и 50 кг песка. Температуру ванны поддерживали на уровне 1450-1500°C, позволяющем поддерживать как шлак, так и сплав достаточно текучими для облегчения выпуска и обработки. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в батареях, с применением погружного вдувания O₂. Скорость вдувания выбирали такой, чтобы обеспечить сильно восстановительные условия, т.е. pO₂, составляющее 10⁻⁹. Для компенсации потерь тепла в печи добавляли природный газ. После 1 ч нагрева полученный сплав и шлак разделяли сливом. В табл. 5 показан анализ входной и выходной фаз процесса.

Таблица 5
Входная и выходная фазы процесса

Подаваемое количество	Масса (кг)	Состав (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Батареи	500	10,8	11,3	11,5	0,1	-	-	6,0	4,4	9,9	25	-
Известняк	50	-	-	-	-	4,8	53,3	-	-	-	11,4	-
Кремнезем	50	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
Выход												
Сплав	164	32,8	32,9	33,2	0,4	-	-	-	-	0,8	-	-
Шлак 5	259	0,1	1,2	0,9	0,2	20,1	10,4	(21,9)	(18,2)	(23,7)	-	2,8

Концентрация MgO в полученном шлаке составила 2,8%, что соответствует потерям 7,4 кг MgO из огнеупорного кирпича. Соотношение $(CaO + 2Li_2O + 0,4MnO)/SiO_2$ составило 2,8.

Обсуждение Примера 3, Примера 4 и Примера 5

В Примерах 3 и Сравнительном Примере 4 в печь подавали батареи в одинаковом количестве и с одинаковым составом, но при разных соотношениях известняка и песка. Полученный Шлак 3 содержал CaO в более высокой концентрации и SiO₂ в более низкой концентрации, по сравнению со Шлаком 4.

Соотношение $(CaO + 2Li_2O + 0,4MnO)/SiO_2$ составило 4,3 в Шлаке 3 и 1,7 в Шлаке 4, соответственно. В Шлаке 3 растворилось только 2,3 кг MgO, тогда как в Шлаке 4 растворилось значительно большее количество MgO - 19,8 кг.

В Примере 5 в печь подавали батареи с более высокой концентрацией Mn и Li, соблюдая при этом такое же соотношение известняка и песка, что и в Сравнительном Примере 4. Полученный Шлак 5 содержал MnO и Li₂O в более высокой концентрации по сравнению со Шлаком 4.

Соотношение $(CaO + 2Li_2O + 0,4MnO)/SiO_2$ составляло 2,8, при этом в Шлаке 5 растворилось 7,4 кг MgO. Таким образом, этот пример демонстрирует полезный эффект сочетания MnO и Li₂O, при прочих одинаковых условиях реакции.

Шлаки, содержащие SiO₂ в более низких концентрациях и Li₂O, CaO и MnO в более высоких общих концентрациях, больше подходят для подавления растворения MgO, как показано в Примере 3 и Примере 5.

Пример 6

В печь диаметром 1 м, свежefутерованную хромомагнийевым огнеупорным кирпичом толщиной 200 мм, загружали 500 кг отработанных литий-ионных аккумуляторных батарей. К литий-ионным батареям добавляли 189 кг шлака, полученного в Примере 3. Температуру ванны поддерживали на уровне 1450-1500°C, позволяющем поддерживать как шлак, так и сплав достаточно текучими для облегчения выпуска и обработки. Тепло выделялось за счет окисления Al и C в батареях, с применением погружного дувания O₂. Скорость дувания выбирали такой, чтобы обеспечить сильно восстановительные условия, т.е. pO₂, составляющее 10⁻⁹. Для компенсации потерь тепла в печи добавляли природный газ. После 1 ч нагрева полученный сплав и шлак разделяли сливом. В табл. 6 показан анализ входной и выходной фаз процесса.

Таблица 6
Входная и выходная фазы процесса

Подаваемое количество	Масса (кг)	Состав (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Батареи	500	26,3	7,0	12,3	3,5	-	-	5,0	2,0	7,0	15	-
Шлакообразователь	189	0,2	0,5	0,6	2,5	12,7	22,8	(25,1)	(11,4)	(22,0)	-	1,2
Выход												
Сплав	242	54,2	14,1	24,9	5,6	-	-	-	-	1,1	-	-
Шлак 6	308	0,2	0,5	0,7	2,8	7,8	14,0	(30,7)	(14,0)	(26,9)	-	1,2

В ходе обработки батарей видимой деградации магнийсодержащего огнеупорного кирпича не наблюдалось. Концентрация MgO в полученном шлаке составила только 1,2%, что соответствует потерям 1,4 кг MgO из огнеупорного кирпича, что является еще меньшей деградацией, чем в Примере 3. Соотношение $(CaO + 2Li_2O + 0,4MnO)/SiO_2$ составило 6,8. Таким образом, этот шлак эффективно препятствовал изнашиванию стенки печи из магнийсодержащего огнеупорного кирпича.

Общий вывод

Металлургические шлаки по настоящему изобретению пригодны для извлечения ценных металлов,

таких как Ni и Co, из литий-ионных батарей или их лома, при этом сводя к минимуму разрушение магнийсодержащих огнеупорных кирпичей печи.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения Ni и Co из литий-ионных батарей или их лома, включающий такие стадии: обеспечение печи, футерованной магнийсодержащим огнеупорным кирпичом; обеспечение шихты, содержащей шлакообразователи и литий-ионные батареи или их лом; и выплавка шихты в восстановительных условиях с получением сплава, содержащего более 50% (мас.) наличествующих Ni и Co, и шлака, отличающийся тем, что шлак имеет массовый процентный состав, соответствующий приведенным ниже неравенствам:

$$10\% < \text{MnO} < 40\%;$$

$$(\text{CaO} + 1,5 \cdot \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0,3;$$

$$\text{CaO} + 0,8 \cdot \text{MnO} + 0,8 \cdot \text{Li}_2\text{O} < 60\%;$$

$$(\text{CaO} + 2 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,4 \cdot \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2,0;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\%;$$
 и

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%.$$
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в шлаке $10\% < \text{MnO} \leq 30\%$.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание CaO в шлаке составляет 15% или более, предпочтительно 20% или более, и тем, что содержание CaO в шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 30% или менее.
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что содержание Al_2O_3 в шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 40% или менее.
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержание Fe в шлаке составляет 25% или менее, предпочтительно 10% или менее.
6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что сумма Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Li_2O , MnO, FeO и MgO составляет 90% или более, предпочтительно 95% или более.
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что соотношение $(\text{CaO} + 2 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,4 \cdot \text{MnO}) / (\text{SiO}_2 + 0,2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ составляет $> 1,5$.
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что стадию плавки шихты выполняют при температуре по меньшей мере 1400°C и на максимум 300°C выше точки ликвидуса шлака, предпочтительно на максимум 100°C выше точки ликвидуса шлака.
9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что стадия плавки включает такие подстадии: отбор образца шлака; охлаждение образца шлака и оценивание его цвета; и в случае, если образец шлака зеленый, завершение стадии плавки; или в случае, если образец шлака не зеленый, продолжение стадии плавки после корректировки уровня $p\text{O}_2$ для достижения более восстановительных условий.
10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что уровень $p\text{O}_2$ доводят до $10^{-7} > p\text{O}_2 > 10^{-12}$.
11. Способ по любому из пп.9 или 10, отличающийся тем, что цвет шлака является зеленым.
12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что печь представляет собой электрическую печь.
13. Литийсодержащий металлургический шлак, имеющий массовый процентный состав, соответствующий приведенным ниже неравенствам:

$$10\% < \text{MnO} < 40\%;$$

$$(\text{CaO} + 1,5 \cdot \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0,3;$$

$$\text{CaO} + 0,8 \cdot \text{MnO} + 0,8 \cdot \text{Li}_2\text{O} < 60\%;$$

$$(\text{CaO} + 2 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,4 \cdot \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2,0;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\%;$$
 и

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%.$$
14. Литийсодержащий металлургический шлак по п.13, отличающийся тем, что он имеет зеленый цвет.
15. Литийсодержащий металлургический шлак по п.13 или 14, отличающийся тем, что $10\% < \text{MnO} \leq 30\%$.
16. Литийсодержащий металлургический шлак по любому из пп.13-15, отличающийся тем, что содержание CaO в шлаке составляет 15% или более, предпочтительно 20% или более, и при этом содержание CaO в шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 30% или менее.
17. Литийсодержащий металлургический шлак по любому из пп.13-16, отличающийся тем, что содержание Al_2O_3 в шлаке составляет 50% или менее, предпочтительно 40% или менее.
18. Литийсодержащий металлургический шлак по любому из пп.13-17, отличающийся тем, что со-

держание Fe в шлаке составляет 25% или менее, предпочтительно 10% или менее.

19. Применение литийсодержащего металлургического шлака по любому из пп.13-18 в качестве шлакообразователя в пирометаллургическом процессе переработки.

20. Применение литийсодержащего металлургического шлака по любому из пп.13-18 в качестве шлакообразователя в способе по любому из пп.1-12, тем самым частично или полностью заменяя шлакообразователи на этапе подачи шихты, содержащей шлакообразователи.

