

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037052**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.29

(51) Int. Cl. **C22B 7/04** (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)

(21) Номер заявки
201891454

(22) Дата подачи заявки
2017.01.04

(54) БОГАТЫЙ ЛИТИЕМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ШЛАК

(31) **16150857.7**

(32) **2016.01.12**

(33) **EP**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/EP2017/050097**

(87) **WO 2017/121663 2017.07.20**

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

(72) Изобретатель:
**Ки Маартен, Ван Хорбек Давид,
Сютенс Томас (BE)**

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

(56) ELWERT T. ET AL.: "Phase composition of high lithium slags from the recycling of lithium ion batteries", WORLD OF METALLURGY - ERZMETALL, GDMB - MEDIENVERLAG, CLAUSTRAL-ZELLERFELD, DE, vol. 65, no. 3, 1 May 2012 (2012-05-01), pages 163-171, XP009185147, ISSN: 1613-2394, the whole document WO-A1-2011141297

(57) Изобретение имеет отношение к шлаковой композиции с высоким содержанием лития, пригодной для использования как добавки при изготовлении продукции для конечных потребителей или для экономически целесообразного извлечения содержащегося в ней лития. Концентрация лития в такой шлаковой композиции несомненно выгодно отличается от концентрации лития в сподумене, традиционном минерале, добываемом для производства лития. Этот шлак характеризуется следующим составом: 3%<Li₂O<20%; 1%<MnO<7%; 38%<Al₂O₃<65%; CaO<55%; и SiO₂<45%.

B1**037052****037052****B1**

Изобретение имеет отношение к шлаковой композиции, имеющей высокое содержание лития, пригодной для использования в качестве добавки при изготовлении продукции для конечных потребителей или для экономически целесообразного извлечения содержащегося в ней лития.

Литий обычно получают из рудных месторождений или солевых растворов. Однако по причинам, подробно изложенным ниже, извлечение дорогостоящего лития из вторичного сырья имеет важное экономическое и экологическое значение.

Содержание лития (выраженное как содержание Li_2O) в имеющих промышленное значение рудных месторождениях обычно составляет ниже 3% (все приведенные процентные величины массовые). Руда может быть обогащена до 4-8% с использованием распространенных технологий, связанных с добычей, первичной обработкой и переработкой полезных ископаемых, таких как измельчение, классификация и флотация. Концентраты упомянутых полезных ископаемых могут быть использованы непосредственно в конечной продукции или для получения чистых соединений, таких как карбонаты или гидроксиды лития. Литий, извлеченный из солевых растворов, в основном используют для производства чистых соединений лития.

Литий встречается в более чем 100 различных минералах, но на практике его извлекают только из сподумена ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), лепидолита ($\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), петалита ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), амблигонита ($(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$) и эвкриптита (LiAlSiO_4).

Для некоторых вариантов применения, таких как производство стекла, керамики и стеклокерамики, необходимы как минеральные концентраты, так и чистые соединения. Для других вариантов применения, таких как производство смазочных материалов, выплавка алюминия и изготовление перезаряжаемых батарей, необходимы только чистые соединения. Кроме того, литий в металлической форме присутствует в литиевых первичных батареях, а также в некоторых фармацевтических препаратах и катализаторах.

Ожидается, что потребность в чистых соединениях лития для изготовления перезаряжаемых батарей в ближайшем будущем будет превышать потребность в таких соединениях для всех других вариантов их применения. Следовательно, переработка литийсодержащих батарей является одной из основных задач в данной области техники, причем экономическая обоснованность такой переработки повышается еще больше, если наряду с литием учесть стоимость кобальта и никеля, содержащихся в таких батареях. Для достижения этой комбинированной цели хорошо подходят пирометаллургические процессы.

В известном пирометаллургическом процессе, предусматривающем использование печи с жидкой ванной для переработки, например литийсодержащих батарей, добавление флюсующих соединений приводит к образованию шлака, в котором собираются более легко окисляемые элементы, такие как алюминий, кремний и литий, при этом менее легко окисляемые элементы, такие как медь, никель и кобальт, собираются в отдельной фазе в сплаве.

При переработке литиевых батарей в печи с жидкой ванной важным и при этом неизбежным компонентом шлака является Al_2O_3 : действительно, металлический алюминий обычно присутствует в электродах или корпусе и будет окисляться, несмотря на среду с сильными восстановительными свойствами, поддерживаемыми для образования упомянутого сплава. Обычно в качестве флюсующих соединений добавляют CaO и SiO_2 , чтобы снизить температуру плавления шлака до приемлемой рабочей температуры. Получаемый таким способом шлак имеет низкую экономическую ценность вследствие уменьшения концентрации лития флюсующими веществами. Кроме того, такой шлак может содержать значительное количество тяжелых металлов, что исключает возможность его повторного использования в некоторых вариантах применения.

В настоящее время установлено, что высокая концентрация Li_2O в сочетании с MnO может снизить вязкость шлака, содержащего большое количество Al_2O_3 . В результате требуется меньшее количество CaO и SiO_2 как флюсующих веществ, что позволяет избежать уменьшения концентрации лития. При этом с учетом конкретных ограничений композиций целесообразны рабочие значения температуры плавления и вязкости достигаются при температурах ниже 1700°C или даже ниже 1600°C . Последний температурный предел является предпочтительным с точки зрения снижения потребления энергии и увеличения долговечности футеровки печи.

Более конкретно, приемлемый металлургический шлак, содержащий Li_2O , должен содержать

$3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$;

$1\% < \text{MnO} < 7\%$;

$38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$;

$\text{CaO} < 55\%$; и

$\text{SiO}_2 < 45\%$.

На фигуре определенная выше область значений изображена как заштрихованная область на фазовой диаграмме $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - (83\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 17\% \text{Li}_2\text{O})$. Следует отметить, что это представление является лишь приблизительным и ориентировочным: оно справедливо только для фиксированного, хотя и типичного, соотношения Al_2O_3 к Li_2O , составляющего 83 к 17, и не учитывает другие соединения, такие как MnO или FeO .

Нижний предел содержания Li_2O , составляющий 3%, а также верхние пределы содержания флю-

ствующих веществ CaO и SiO_2 , составляющие соответственно 55 и 45%, определяют область значений содержания соответствующих соединений в шлаке, в которой извлечение лития из шлака остается экономически целесообразным, без возникновения слишком больших расходов вследствие уменьшения концентрации лития.

Упомянутый верхний предел содержания Al_2O_3 , а также упомянутый нижний предел общего содержания CaO и SiO_2 обеспечивают то, что температура плавления шлака остается ниже 1700°C . Ограничение содержания Al_2O_3 до 55% обеспечивает возможность дальнейшего снижения температуры плавления шлака до 1600°C или ниже.

Таким образом, шлак будет состоять по существу из Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Li_2O и MnO , причем эти пять соединений составляют по меньшей мере 73% от общей массы шлака. Другими типичными соединениями, которые могут присутствовать в шлаковой композиции, являются FeO и MgO . В предпочтительном варианте осуществления этого изобретения упомянутые выше основные соединения должны составлять более чем 80% от общей массы шлаковой композиции.

Концентрация Li_2O предпочтительно выше чем 5% и более предпочтительно выше чем 10%. Это обеспечивает лучшую эффективность извлечения лития, например, в виде карбоната или гидроксида лития, при переработке шлака для получения чистых соединений лития. Подходящими для этого методами могут быть любые из известных методов кислотного или щелочного выщелачивания, подобные тем, которые используют для извлечения лития из сподумена.

Верхний предел содержания Li_2O в шлаке имеет практический характер, поскольку вязкость шлака становится слишком высокой при достижении концентрации Li_2O более чем 20%.

Верхний предел содержания SiO_2 в сочетании с минимальным количеством MnO способствует поддержанию достаточно низкой вязкости шлака даже при температурах, близких к температуре его плавления. Низкая вязкость важна для обеспечения быстрого и полного осаждения фазы металлического сплава. Недостаточное осаждение приводит к тому, что капли сплава остаются диспергированными в шлаке. Это снижает выход кобальта.

MnO также полезен в качестве добавки при производстве стекла, керамики и стеклокерамики. На практике MnO часто добавляют для получения нужного цвета продукции, от коричневого до фиолетового. MnO также используют в гранулированных порошках, которые обеспечивают смазывание и регулирование переноса тепла, например, при литье стальных слябов.

При плавлении шлака необходимо обеспечить надлежащий уровень восстановления кобальта и никеля, чтобы собрать эти металлы в вышеупомянутой фазе в сплаве. Более низкий уровень восстановления этих металлов ограничивает повторное использование шлака теми редкими случаями, когда наличие оксида кобальта действительно желательно, как, например, при производстве синего стекла. Однако при этом исключается более универсальное повторное использование такого шлака.

Следует отметить, что действующий регламент REACH Европейского Союза имеет отношение к производству и использованию химических веществ и их потенциальному воздействию на здоровье человека (см. Приложение VI Регламента CLP (EC) № 1272/2008). При установлении классификации веществ упомянутым регламентом учитывается присутствие в них оксида кобальта, а также металлического кобальта. Оба варианта присутствия кобальта вносят значительный вклад в классификацию вещества, но также следует учитывать и другие типичные шлаковые примеси. Что касается классификации, которая может быть подходящей, то предпочтительным является общее содержание кобальта в шлаке менее чем 1% и более предпочтительным - менее чем 0,5%.

В соответствии с одним из предпочтительных вариантов осуществления этого изобретения концентрация SiO_2 составляет менее чем 25% или более предпочтительно - менее чем 15%. Конкретными причинами снижения концентрации SiO_2 до такой степени, что выбираемые рабочие параметры находятся в нижней левой части заштрихованной области на фигуре, является то, что

SiO_2 , как правило, увеличивает вязкость шлака, что нежелательно;

SiO_2 препятствует некоторым этапам очистки лития.

В соответствии с одним из предпочтительных вариантов осуществления этого изобретения концентрация CaO составляет менее чем 25% или более предпочтительно - менее чем 15%. Конкретными причинами выбора рабочих параметров, находящихся в верхней правой части заштрихованной области на фигуре является то, что

получают более концентрированный литиевый шлак, поскольку концентрация лития не уменьшается CaO , при этом более высокая концентрация Li_2O означает, что для обеспечения низкой вязкости шлака требуется еще меньшая концентрация CaO , поскольку предполагается, что Li_2O может замещать CaO в том, что касается этого эффекта;

поскольку кальций обычно добавляют в виде известняка, который содержит карбонаты, для его преобразования в CaO требуется значительное количество энергии, причем это преобразование сопровождается выделением CO_2 , что нежелательно;

шлак, обедненный CaO , может быть использован в тех случаях, когда кальций является нежелательным, как при производстве стеклокерамики;

низкое содержание CaO также желательно при переработке шлака для извлечения лития в виде чист-

тых соединений. Более того, кальций фактически препятствует некоторым этапам очистки таких соединений.

В еще одном варианте осуществления этого изобретения определен пирометаллургический процесс плавления литийсодержащих батарей, их компонентов или их отходов, посредством которого получают сплав, содержащий металлы, и металлургический шлак, содержащий Li_2O , соответствующий упомянутым выше характеристикам.

Различные варианты осуществления этого изобретения проиллюстрированы приведенным ниже примером.

Используется устройство, включающее в себя ванную плавильную печь, оснащенную трубкой для вдувания газов непосредственно в слой шлака, расположенный поверх расплавленного металлического сплава. Предоставлена так называемая начальная ванна расплавленного шлака, такая как ванна, которая используется в известном технологическом процессе, выполняемом в подобных условиях.

Отработанные перезаряжаемые литий-ионные батареи подают в печь со скоростью 100 кг/ч и одновременно с этим в печь добавляют известняк (CaCO_3) и песок (SiO_2) со скоростями 10 и 5,5 кг/ч соответственно. Через упомянутую трубку подают приблизительно 38 норм. $\text{м}^3 \text{O}_2$ на тонну батарей для обеспечения нагрева печи. Это количество выбирают так, чтобы обеспечить среду с сильными восстановительными свойствами, что приводит к образованию сплава, в котором собраны медь, никель, железо и кобальт, причем выход каждого из этих компонентов составляет предпочтительно более чем 95% от общего подаваемого количества соответствующего компонента.

В этом конкретном случае способ является автогенным, поскольку не требует подачи дополнительного топлива. Это обусловлено относительно высоким количеством восстановителей, таких как металлический алюминий (приблизительно 6%) и углерод (приблизительно 20-25%) в перерабатываемых отработанных батареях. Добиваются температуры ванны от 1400 до 1700°C, что достаточно для поддержания как шлака, так и сплава в состоянии достаточно текучем для того, чтобы без затруднений выполнить их выпуск из печи и перемещение. Затем полученный сплав и шлак периодически или непрерывно выпускают из печи.

В табл. 1 приведены количества и химические составы входной и выходной фаз упомянутого процесса, определяемые на основе ежечасных измерений. Символы, заключенные в круглые скобки, соответствуют концентрациям соответствующих компонентов, выраженным как массовый процент по отношению к основной части окислов, которые, как предполагается, преобладают в шлаке. В состав шлака входит значительно более 50% лития, тогда как незначительная его часть выходит из печи с газами. Шлак является текучим и не содержит металлических капель.

Таблица 1. Входная и выходная фазы процесса, определяемые на основе ежечасных измерений

Входная фаза	Масса (кг)	Состав (%)								
		Cu	Ni	Fe	Co	Mn (MnO)	Al (Al_2O_3)	Si (SiO_2)	Li (Li_2O)	CaCO_3 (CaO)
Батареи	100	10	4,0	14	10	2,0	6,0		1,5	
Песок	5,5							(100)		
Известняк	10									100
Выходная фаза										
Сплав	40	25	10	35	25	4,0				
Шлак 1	26	0,08	0,05	0,17	0,1	(2,1)	(44,4)	(21,8)	(8,4)	(22)

В табл. 2 показаны другие шлаковые композиции, которые получены с использованием подобного процесса. Эти шлаки соответствуют упомянутому выше приемлемому металлургическому шлаку, содержащему Li_2O , и/или получены в соответствии с упомянутыми первым или вторым предпочтительными вариантами осуществления этого изобретения.

Таблица 2. Составы других получаемых шлаков

	Состав (%)								
	Cu	Ni	Fe	Co	MnO	Al_2O_3	SiO_2	Li_2O	CaO
Шлак 2	0,60	0,20	1,60	0,90	2,6	44,2	30,0	9,0	11,4
Шлак 3	0,10	0,06	0,40	0,25	1,3	48,0	36,4	11,6	2,5
Шлак 4	0,30	0,10	1,00	0,20	3,9	39,1	25,7	8,1	8,0
Шлак 5	0,18	0,07	0,46	0,35	2,5	47,6	21,1	9,0	16,6
Шлак 6	0,09	0,02	0,36	0,21	1,2	48,4	18,9	9,8	22,8

Описанные металлургические шлаки являются пригодными сами по себе для самого процесса плавления: они обеспечивают требуемое разделение между более легко окисляемыми металлами, такими как литий, и менее легко окисляемыми металлами, такими как кобальт и никель. Содержание Li_2O в шлаке может достигать концентраций, значительно превышающих концентрацию Li_2O , обнаруженную в минералах, что делает такой шлак экономически целесообразным источником для извлечения лития. Раскрытый процесс также позволяет извлекать и другие ценные металлы, в частности кобальт и никель, которые концентрируются в виде металла в сплаве.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Metallургический шлак с содержанием Li_2O , содержащий также Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и MnO , который характеризуется следующим массовым составом:

$3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$;

$1\% < \text{MnO} < 7\%$;

$38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$;

$\text{CaO} < 55\%$; и

$\text{SiO}_2 < 45\%$,

при этом общее содержание кобальта в полученном шлаке отвечает условию $0,1\% \leq \text{Co} < 1\%$.

2. Metallургический шлак с содержанием Li_2O по п.1, отличающийся тем, что концентрация Li_2O составляет больше чем 5%, более предпочтительно - больше чем 10%.

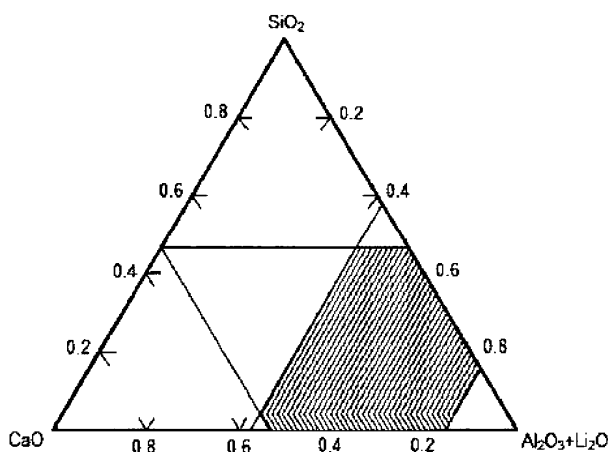
3. Metallургический шлак с содержанием Li_2O по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация SiO_2 составляет меньше чем 25% или более предпочтительно - меньше чем 15%.

4. Metallургический шлак с содержанием Li_2O по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация CaO составляет меньше чем 25% или более предпочтительно - меньше чем 15%.

5. Metallургический шлак с содержанием Li_2O по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что сумма концентраций Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MnO и Li_2O составляет больше чем 80%.

6. Применение metallургического шлака с содержанием Li_2O по любому из пп.1-4 в процессе плавления, в котором литийсодержащие батареи, их компоненты или их отходы подвергают процессу плавления с тем, чтобы получить сплав, содержащий металлы, и упомянутый литийсодержащий metallургический шлак.

7. Применение по п.6 metallургического шлака с содержанием Li_2O в процессе плавления, при котором общее содержание кобальта в шлаке составляет менее чем 0,5%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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