

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038396**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.20

(51) Int. Cl. **C22B 7/00** (2006.01)
C22B 23/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990954

(22) Дата подачи заявки
2017.10.16

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

(31) **16195075.3**

(32) **2016.10.21**

(33) **EP**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/076281**

(87) **WO 2018/073145 2018.04.26**

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

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

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

(56) **WO-A1-9720958**

**DATABASE WPI Week 201556, Thomson
Scientific, London, GB; AN 2015-46721M
XP002767917, & CN 104 674 013 A (CHANGSHA
INST MINING CO LTD) 3 June 2015 (2015-06-03),
abstract**

(57) Настоящее изобретение имеет отношение к извлечению кобальта из кобальтсодержащих материалов, в частности из кобальтсодержащих ионно-литиевых аккумуляторных батарей, из использованных батарей или из их лома. Предложен способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов, включающий этапы предоставления конвертерной печи, загрузки шлакообразователей и одного или нескольких из купферштейна, медно-никелевого штейна и примесьсодержащего сплава в печь и вдувание окисляющего газа для расплавления шихты в окислительных условиях с получением таким образом ванны расплавленного металла, содержащей фазу чернового металла и кобальтсодержащий шлак, и отделения фазы чернового металла от кобальтсодержащего шлака, характеризующийся тем, что кобальтсодержащие материалы загружают в упомянутую печь. Этот способ особенно подходит для переработки кобальтсодержащих ионно-литиевых аккумуляторных батарей. Кобальт сконцентрирован в ограниченном количестве конвертерного шлака, из которого извлечение кобальта вместе с другими элементами, такими как медь и/или никель, является экономически целесообразным.

038396 B1

038396 B1

Настоящее изобретение имеет отношение к извлечению кобальта из кобальтсодержащих материалов, в частности из кобальтсодержащих ионно-литиевых аккумуляторных батарей, из использованных батарей или из их лома.

Использование известного промышленного оборудования и добавление или включение кобальтсодержащих материалов в общепринятый предназначенный для загрузки материал может обеспечить привлекательную альтернативу узкоспециализированной перерабатывающей установке. Это может быть особенно актуально при ограниченных объемах кобальтсодержащих батарей, подлежащих переработке.

Возможным оборудованием-кандидатом для такого промышленного способа является установка, образованная последовательно расположенными плавильной и конвертерной печами, которые используются для переработки медьсодержащих или медь-никельсодержащих руд, концентратов или материалов, подлежащих переработке. Более конкретно, такая установка содержит: плавильную печь, в которой процесс осуществляют в умеренных окислительных условиях, производящую купферштейн, медно-никелевый штейн или примесьсодержащий сплав и шлак; и конвертер для переработки штейна или примесьсодержащего сплава, в котором процесс осуществляют в окислительных условиях, производящий черновой металл и шлак. В типичных промышленных процессах плавильный шлак при переработке руды будет содержать значительные количества железа. Конвертерный шлак будет содержать значительные количества меди и/или никеля. Этот шлак, как правило, будут возвращать на переработку в плавильную печь, чтобы гарантировать высокий суммарный выход меди и никеля. Плавильный шлак можно удалять в отходы или использовать как вторичное сырье, например в качестве заполнителя в бетоне.

В WO 2015/096945 предложен способ извлечения меди и никеля из ионно-литиевых аккумуляторных батарей путем замены части сульфидной шихты плавильной печи ионно-литиевыми аккумуляторными батареями или их ломом. Благодаря высокому содержанию углерода и металлического алюминия они заменяют топливо и восстановители в плавильной печи. Никель из аккумуляторных батарей, в основном, переходит в штейн вместе с медью. Оба металла могут быть извлечены и разделены на последующих этапах в соответствии с известными технологическими процессами. Шлак содержит железо и почти не содержит никеля. Поэтому он пригоден для экологически чистого использования как вторичное сырье.

Первый недостаток описанного выше способа заключается в том, что он подходит только для материалов с низким содержанием кобальта. В отличие от никеля кобальт в основном поступает в шлак в форме оксида металла. Точное соотношение между металлической и шлаковой фазами зависит от окислительно-восстановительного потенциала в ходе процесса. Кобальт является очень ценным металлом, который предпочтительно извлекается из шлака с высоким выходом. Кроме того, он токсичен, особенно в виде оксида. По этим двум причинам количество кобальта, которое может быть допустимо в плавильном шлаке, очень низкое и предпочтительно должно составлять ниже 3000 млн^{-1} , или 0,3%, в зависимости от местного законодательства и предполагаемого использования как вторичного сырья.

Этот недостаток является особенно значимым в отношении ионно-литиевых аккумуляторных батарей. Несмотря на то, что некоторые аккумуляторные батареи, такие как аккумуляторные батареи на основе лития-железа-фосфата (LFP) и лития-марганца-оксида (LMO), содержат небольшое количество кобальта или вообще не содержат кобальт, наиболее распространенные аккумуляторные батареи, такие как аккумуляторные батареи на основе лития-кобальта-оксида (LCO) и лития-никеля-марганца-кобальта (NMC), содержат в своем катоде приблизительно от 5 до 20% кобальта.

Второй недостаток этого способа связан с содержанием оксида алюминия в плавильном шлаке. С практической точки зрения верхней границей считается 6%. Могут быть использованы более высокие концентрации, но повышение температуры плавления и вязкости шлака требует более высокой рабочей температуры. Это приводит к снижению энергоэффективности и срока полезного использования плавильной печи.

Этот недостаток опять же является особенно значимым в отношении ионно-литиевых аккумуляторных батарей. Оксид алюминия фактически образуется из металлического алюминия, присутствующего в аккумуляторных батареях либо как несущие пластины электродов, либо как материал оболочки. Поэтому относительное содержание аккумуляторных батарей, которое может быть добавлено в шихту плавильной печи, ограничено. Это приводит к разбавлению кобальта в плавильном шлаке.

Поэтому целью настоящего изобретения является предоставление альтернативного способа, подходящего для переработки кобальтсодержащих материалов, таких как наиболее распространенные литиевые аккумуляторные батареи.

На сегодняшний день установлено, что кобальт, в отличие от никеля, при добавлении непосредственно в конвертер почти полностью попадает в шлак.

Кроме того, предельным содержанием оксида алюминия в плавильном шлаке, составляющим 6%, которое ограничивает долю аккумуляторных батарей, которая может быть подана в плавильную печь, можно пренебречь в конвертерных шлаках, поскольку рабочая температура конвертера обычно намного выше, чем рабочая температура плавильной печи. Это позволяет увеличить относительное содержание аккумуляторных батарей в шихте и концентрацию кобальта в конвертерном шлаке.

Таким образом, получают конвертерный шлак, который потенциально содержит намного больше

кобальта, чем это возможно в плавильном шлаке. Этот шлак также содержит остаточную медь. Он не должен направляться на переработку в плавильную печь как таковой, а должен подвергаться процессу извлечения кобальта и меди.

Соответственно, предложен способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов, включающий следующие этапы: предоставление конвертерной печи; загрузка шлакообразователей и одного или нескольких из купферштейна, медно-никелевого штейна и примесьсодержащего сплава в печь и вдувание окисляющего газа для расплавления шихты в окислительных условиях с получением таким образом ванны расплавленного металла, содержащей фазу чернового металла и кобальтсодержащего шлака; и отделение чернового металла от кобальтсодержащего шлака, характеризующийся тем, что кобальтсодержащие материалы загружают в упомянутую печь.

Термин "конвертерная печь" означает печь, подходящую для проведения процессов конвертирования. Обычно это подразумевает введение в расплав окисляющего газа, такого как воздух, обогащенный воздух или чистый кислород. Сульфидная сера, в случае ее присутствия, окисляется при этом до диоксида серы. Термин "штейн" означает сульфидные материалы, такие как сульфиды меди и никеля. Термин "примесьсодержащий сплав" означает сплав, содержащий медь (черновую медь) и/или никель, а также содержащий другие элементы, такие как железо, сурьма и олово. Термин "черновой металл" означает металлическую фазу, такую как неочищенная медь или черновая медь, факультативно содержащую примеси никеля и других металлов. Шлакообразователи обычно содержат известь и диоксид кремния.

Загрузку кобальтсодержащих материалов необходимо выполнять либо непосредственно перед началом процесса конвертирования, либо во время этого процесса. Упомянутые материалы могут быть добавлены в другие фракции шихты или шлакообразователей либо могут быть введены в расплав пневматическими средствами.

Выход кобальта в шлак можно оптимизировать, регулируя количество окисляющего газа во время процесса конвертирования. Это позволяет извлечь более чем 90% (мас.) кобальта, содержащегося в кобальтсодержащих материалах.

Предложенный способ является наиболее подходящим для извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов, к которым относятся аккумуляторные батареи, использованные батареи или их лом. Ожидаемая концентрация кобальта в шлаке при работе в предпочтительных условиях составляет от 2 до 20% (мас.). Термин "лом аккумуляторных батарей" охватывает измельченные аккумуляторные батареи, отобранные фракции аккумуляторных батарей после, например, измельчения и подвергнутые обжигу аккумуляторные батареи.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения включает технологические этапы извлечения кобальта и меди из шлака. Это извлечение может включать операцию(ии) кислотного жидкостного выщелачивания либо этап восстановительной плавки.

Следует отметить, что этап плавки с получением медного или медно-никелевого штейна либо примесьсодержащего сплава и этап конвертирования с получением чернового металла из медного или медно-никелевого штейна либо примесьсодержащего сплава может быть выполнен либо на отдельном оборудовании, либо последовательно на одном и том же самом оборудовании. При использовании одного и того же самого оборудования предполагается, что шлак, полученный на этапе плавки, выпускают до начала этапа конвертирования. В соответствии с настоящим изобретением кобальтсодержащие аккумуляторные батареи затем подают на этап конвертирования. Кроме того, факультативный этап извлечения меди и кобальта, включающий этап глубокого восстановления, как описано в приведенном ниже втором варианте, может также быть выполнен с использованием одного и того же самого оборудования.

Известны несколько методов извлечения кобальта и меди из конвертерного шлака. Первый метод представляет собой гидрометаллургическую обработку, при которой шлак выщелачивают или растворяют. Затем различные металлы, содержащиеся в остаточной меди и кобальте, извлекают в соответствии с известными методами, такими как фильтрация, осаждение и экстрагирование растворителем. Целью такого этапа гидрометаллургического растворения является избирательное извлечение ценных металлов, таких как медь и кобальт; однако любое совместное растворение железа и оксида алюминия будет негативно влиять на экономическую эффективность упомянутого метода вследствие повышенного расхода реагентов (как для растворения, так и для последующего удаления) и низкой стоимости этих металлических примесей.

В литературе описаны несколько гидрометаллургических методов растворения кобальта и меди из упомянутых шлаков. Deng (Waste Manag. Res. 2007 Oct.; 25(5):440-81) описывает растворение не только кобальта и меди, но и железа из шлака, который был сначала подвергнут обжигу с серной кислотой. В предложенной технологической схеме железо получают в виде сульфата железа (после кристаллизации). Подобный метод растворения предложен Buluth (Waste Manag. Res. 2006 Apr.; 24(2):118-242). В этой публикации показано, что обычный метод выщелачивания серной кислотой демонстрирует несколько более высокие объемы растворения меди и кобальта, чем метод выщелачивания водой того же шлака после обжига с серной кислотой при температуре 200°C. Sukla (Hydrometallurgy, Volume 16, Issue 2, June 1986, Pages 153-165) также описывает промывку водой шлаков, которые были подвергнуты обжигу с серной кислотой или сульфатом аммония, и сообщает, что после выщелачивания выход каждого из меди,

кобальта и железа составляет выше 90%.

Известно несколько методов, в которых применяют окислительное выщелачивание в автоклаве с целью исключения как дорогостоящего этапа обжига, так и этапа растворения железа. Anand (Hydrometallurgy, Volume 10, Issue 3, June 1983, Pages 305-312) описывает процесс, который выполняют под давлением с использованием разбавленной серной кислоты, и показывает, что даже при высоких выходах кобальта и меди можно избежать совместного растворения с железом. Perederiy ("Dissolution of Valuable Metals from Nickel Smelter Slags by Means of High Pressure Oxidative Acid Leaching", PhD thesis by Ilya Perederiy, University of Toronto, 2011) приходит к аналогичным выводам и показывает, что при достаточно высокой температуре и высоком давлении кислорода железо может осаждаться в виде кристаллического гематита, тогда как кобальт и медь растворяются.

Второй вариант - пирометаллургия. Применяют метод очистки выделением из шлака, в ходе которого шлак подвергают глубокому восстановлению, например, с использованием дуговой печи, в результате добавления углерода. Такой метод описан в "Recovery of cobalt from slag in a DC arc furnace at Chambishi, Zambia", R.T. Jones et al., Copper Cobalt Nickel and Zinc Recovery conference, Victoria Falls, Zimbabwe, 16-18 July 2001. Еще один метод очистки шлака в сильных восстановительных условиях описан в WO 2016/023778.

Таблица 1. Базовая шихта для плавильной печи
без кобальтсодержащих материалов (сравнительный пример 1)

Плавильная печь										
Подача	Скорость подачи (т/ч)	Состав (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Шихта	100	18	25	0,6	20	-	-	-	-	-
								1	15	-
Флюс	20	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Выход										
Штейн	40	25	60	1,35	10,0	-	-	-	-	-
Шлак	88,5	-	1,13	0,1		-	-	-	-	-
					23,2	-	-	1,13	39,5	-

Конвертерная печь										
Подача	Скорость подачи (т/ч)	Состав (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Шихта	40	25	60	1,35	10	-	-	-	-	-
Флюс	2,5	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Выход										
Черновая медь	24,0	-	98	2	-	-	-	-	-	-
Шлак	10	-	4,8	0,6	-	-	-	-	-	-
					51,5	-	-	-	25	-

Этот сравнительный пример 1 иллюстрирует эксплуатационные условия для плавильного и конвертерного оборудования, работающего последовательно для обработки типичных медно-железных сульфидных руд. Штейн, полученный в плавильной печи, подают в конвертер. В этом примере батареи не добавляют. Плавильная печь работает при средней температуре приблизительно 1175°C.

Конвертерный шлак все еще содержит значительное количество меди и, как правило, будет возвращен на переработку в плавильную печь. Содержание оксида алюминия приемлемо низкое в плавильном шлаке и незначительное в конвертерном шлаке. Плавильный шлак является чистым и пригодным для использования как вторичное сырье. Конвертер работает при средней температуре приблизительно 1300°C.

Таблица 2. Базовая шихта плавильной печи
с кобальтсодержащими материалами (сравнительный пример 2)

Плавильная печь										
Подача	Скорость подачи (т/ч)	Состав (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Шихта	100	18	25	0,6	20	-	-	-	-	-
Флюс	25	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Батареи	20	-	10	4	14	10	2	12	0	-
					-		-	-		4,1
Выход										
Штейн	43,76	25	59,2	2,88	10,4	0,91	-	-	-	-
Шлак	104,3	-	1,04	0,13	-	2,05	-	-	-	-
		-			22,5		0,495	5,31	38,4	0,786
Конвертерная печь										
Подача	Скорость подачи (т/ч)	Состав (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Шихта	43,76	25	59,23	2,88	10,4	0,91	-	-	-	-
Флюс	2,9	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Выход										
Черновая медь	26,6	-	95,4	4,64	-	-	-	-	-	-
Шлак	11,36	-	4,56	0,22	-	-	-	-	-	-
		-			51,6	4,48	-	-	25,5	-

Этот сравнительный пример 2 иллюстрирует типичные эксплуатационные условия для плавильного и конвертерного оборудования, на котором обрабатывают медно-железные сульфидные руды, подобные показанным в сравнительном примере 1, однако с тем отличием, что в плавильную печь подают кобальтсодержащие ионно-литиевые аккумуляторные батареи. Штейн, полученный в плавильной печи, подают в конвертер. Рабочие температуры соответствуют примеру 1.

Содержание оксида алюминия в плавильном шлаке составляет более чем 5%, что указывает на то, что количество батарей в исходном материале соответствует максимальному значению.

Таким образом, кобальт разбавляется в плавильном шлаке и конвертерном шлаке до концентраций, делающих извлечение чрезвычайно трудоемким и дорогим.

Таблица 3. Базовая шихта конвертера с кобальтсодержащими материалами (пример, соответствующий настоящему изобретению)

Плавильная печь										
Подача	Скорость подачи (т/ч)	Состав (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Шихта	100	18	25	0,6	20			-	-	-
								1	15	-
Флюс	20	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Выход										
Штейн	40	25	60	1,35	10,0	-	-	-	-	-
Шлак	88,5	-	1,13	0,1	-	-	-	-	-	-
		-			23,3	-	-	1,13	39,5	-

Конвертерная печь										
Подача	Скорость подачи (т/ч)	Состав (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Шихта	40	25	60	1,35	10	-	-	-	-	-
Флюс	4,3	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Батарей	20	-	10	4	14	10	2	12	0	-
					-	-	-	-	-	4,1
Выход										
Штейн	26,2	-	95,1	4,9	-	-	-	-	-	-
Шлак	28,9	-	3,60	0,19	-	-	-	-	-	-
		-			30,2	8,79	1,78	15,7	14,9	2,83

Этот пример, соответствующий настоящему изобретению, иллюстрирует типичные эксплуатационные условия для плавильного и конверторного оборудования, на котором обрабатывают медно-железные сульфидные руды, подобные показанным в сравнительных примере 1 и примере 2, однако с тем отличием, что кобальтсодержащие ионно-литиевые аккумуляторные батареи подают в конвертер, а не в плавильную печь. Штейн, полученный в плавильной печи, также подают в конвертер. Рабочие температуры соответствуют примеру 1 и примеру 2.

Содержание оксида алюминия в плавильном шлаке приемлемо низкое, но в конвертерном шлаке оно составляет 15,7%. Как было разъяснено выше, такая высокая концентрация оксида алюминия является допустимой, если принять во внимание условия, преобладающие в конвертере.

Плавильный шлак не содержит кобальта; теперь кобальт сконцентрирован в небольшом количестве конвертерного шлака. Плавильный шлак пригоден для экологически чистого использования как вторичное сырье. Представляется возможным экономически целесообразное извлечение кобальта из конвертерного шлака.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов, включающий следующие этапы: предоставление конвертерной печи; загрузка шлакообразователей и одного или нескольких из купферштейна, медно-никелевого штейна и примесьюсодержащего сплава в конвертерную печь и вдувание окисляющего газа для расплавления шихты в окислительных условиях с получением таким образом ванны расплавленного металла, содержащей фазу чернового металла и кобальтсодержащий шлак; и отделение фазы чернового металла от кобальтсодержащего шлака; отличающийся тем, что кобальтсодержащие материалы загружают в упомянутую конвертерную печь, причем кобальтсодержащие материалы включают аккумуляторные батареи, использованные батареи или их лом.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что более чем 90% (мас.) кобальта, содержащегося в кобальтсодержащих материалах, выделяют в кобальтсодержащий шлак путем регулирования количества окисляющего газа.
3. Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов по п.1, отличающийся тем, что содержание кобальта в шлаке составляет от 2 до 20% (мас.).
4. Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов по любому из пп.1-3, дополнительно включающий этапы извлечения кобальта и меди из шлака.
5. Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов по п.4, отличающийся тем, что упомянутые этапы извлечения кобальта и меди из шлака включают операцию кислотного или водного выщелачивания.
6. Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащих материалов по п.5, отличающийся тем, что упомянутые этапы извлечения кобальта и меди из шлака включают операцию восстановительной плавки.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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