

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042236**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.26
- (21) Номер заявки
202191436
- (22) Дата подачи заявки
2019.10.31
- (51) Int. Cl. **C22B 5/12 (2006.01)**
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ

- (31) **18207942.6**
- (32) **2018.11.23**
- (33) **EP**
- (43) **2021.09.17**
- (86) **PCT/EP2019/079762**
- (87) **WO 2020/104164 2020.05.28**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮМИКОР (BE)
- (72) Изобретатель:
Шойнис Леннарт, Кальбо Виллем (BE)
- (74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**
- (56) **CN-A-107964593**
WO-A1-2011035915
WO-A1-2017121663
F. Verhaeghe et al.: "Valorisation of battery recycling slags", 28 April 2011 (2011-04-28), XP055574728, retrieved from the Internet: URL: http://www.slag-valorisation-symposium.eu/2011/images/presentations/s4_12_pres_verhaeghe.pdf [retrieved on 2019-03-27], cited in the application, the whole document

- (57) Изобретение относится к способу концентрирования лития в отходящих газах металлургического процесса. Способ включает стадии, на которых обеспечивают печь с металлургической плавильной ванной; готовят металлургическую шихту, содержащую литийсодержащий материал, переходные металлы и флюсы; плавят металлургическую шихту и флюсы в указанной печи в восстановительных условиях с получением в результате этого плавильной ванны с фазой сплава и фазой шлака; и необязательно разделяют фазу сплава и фазу шлака. Способ отличается тем, что большую часть лития испаряют из расплавленного шлака в виде LiCl посредством добавления в технологический процесс хлорида щелочного или щелочноземельного металла. При использовании единственной стадии плавления ценные переходные металлы, такие как кобальт и никель, также присутствующие в шихте, собираются в фазе сплава, в то время как литий регистрируется в отходящих газах. Литий в отходящих газах присутствует в концентрированном виде, подходящем для последующей гидрометаллургической обработки.

042236
B1

042236
B1

Настоящее описание относится к способу концентрирования лития в отходящих газах металлургического процесса. Затем литий можно извлекать из этих отходящих газов в соответствии с известными гидрометаллургическими методами.

За последнее десятилетие мировое потребление лития увеличилось более чем вдвое. Этот рост в основном обусловлен его применением в перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторах. Литий-ионные аккумуляторы действительно стали предпочтительным источником электрической энергии, когда требуется высокая энергия или высокая мощность в областях применения, где очень важны вес или объем. В последующие годы такой рост, вероятно, будет продолжаться: ожидается, что к концу 2020-х годов общая емкость литий-ионных аккумуляторов, ежегодно поступающих в продажу, достигнет сотен гигаватт-часов.

Используются разные типы химии аккумуляторов, и все они основаны на окислении и восстановлении лития. Широко применяемые катодные соединения включают оксид лития-кобальта (LCO), оксид лития-марганца (LMO), оксид лития-никеля-марганца-кобальта (NMC), фосфат лития-железа (LFP) и оксид лития-никеля-кобальта-алюминия (NCA). На аноде обычно присутствуют литий-графитовые интеркаляционные соединения, разрабатываются также аноды из металлического лития или титаната лития (LTO). Кроме того, литий используется в электролите в виде LiPF_6 . В настоящее время потребление лития в литий-ионных аккумуляторах составляет около половины общего производства лития.

Литий также используют в других изделиях, таких как первичные литиевые источники тока, а также в содержащих литий стеклах, керамике, полимерах, литейных порошках, сплавах, смазочных материалах и лекарственных препаратах.

Из вышеизложенного очевидно, что большие количества лития станут доступны во всех типах производственных отходов и отслуживших свой срок изделиях. Извлечение этого лития может обеспечивать интересные перспективы для промышленности, если будут разработаны эффективные способы извлечения.

До настоящего времени повторное использование лития из материалов, не связанных с аккумуляторами, в известной степени ограничено переработкой определенных производственных отходов производственного процесса, таких как отходы в стекольной и керамической отраслях. Таким образом, ожидается, что в будущем особое внимание будет уделяться извлечению лития из литий-ионных аккумуляторов.

Литий-ионные аккумуляторы содержат комплексные соединения, зачастую содержащие особо ценные металлы, такие как никель и кобальт. Поэтому исследования в области утилизации аккумуляторов направлены на извлечение этих металлов, а не лития. В литературе описан ряд гидрометаллургических процессов, в которых для извлечения никеля и кобальта из порошков, полученных из отходов литий-ионных аккумуляторов, используются различные стадии экстракции и очистки. Литий обычно переходит в отходы в растворенном виде в остаточном растворе на последней гидрометаллургической стадии. Часто этот поток подают непосредственно на установку для очистки сточных вод без какой-либо попытки извлечения лития. Тем не менее в редких случаях литий извлекают путем осаждения; эта стадия по существу дает лишь низкий выход извлекаемого продукта, если только она не объединена с энергоемкими стадиями кристаллизации и выпаривания.

В качестве альтернативы полностью гидрометаллургическому процессу можно использовать гибридный процесс, включающий пирометаллургическую первую стадию. Пирометаллургия имеет известное преимущество, поскольку она является устойчивой и гибкой в отношении состава сырья, из которого конкретные элементы можно легко концентрировать в одной из металлургических фаз. Таким образом, с точки зрения повторного использования лития можно принимать в расчет широкий спектр литийсодержащих отходов, включая первичные источники тока, перезаряжаемые аккумуляторы, стекла, керамику, полимеры и литейные порошки.

Применительно к утилизации литий-ионных аккумуляторов извлечение лития посредством пирометаллургии было описано в публикации *Valorization of batch blats (Proceedings of the second International shosium, p. 365-373, April 20th, 2011)*. Литий является одним из наиболее легко окисляемых элементов и по оценкам содержится в шлаке. Далее описан гидрометаллургический способ извлечения лития из шлака. Однако это представляет собой сложную задачу, связанную с разбавлением лития в шлаке, что приводит к получению разбавленных растворов, содержащих незначительные концентрации лития, пригодного к использованию.

Настоящее изобретение решает эту проблему с разбавлением посредством концентрирования лития в отходящих газах процесса плавки, а не в шлаке. Такие отходящие газы образуются в гораздо меньших количествах, чем шлак, и, таким образом, они представляют собой более интересный исходный продукт для гидрометаллургического процесса. Кроме того, концентрированные литиевые отходящие газы легко выщелачиваются, что упрощает стадии очистки. Этот результат достигается посредством добавления в плавильную печь подходящего источника хлоридов.

Следует отметить, что образование и выделение газов лития в виде LiCl с использованием CaCl_2 в качестве источника хлоридов было описано применительно к извлечению лития из сподумена. Действительно был описан способ, в соответствии с которым тонкоизмельченный сподумен смешивают с по-

рошкообразным CaCl_2 , а затем смесь подвергают высокотемпературному обжигу в твердой фазе.

Такой процесс хлорирования-обжига описан в документах US 2561439 и US 2627452.

В документе US 2561439 описан процесс вакуумного хлорирования-обжига тонкоизмельченного сподумена, окомкованного с CaCl_2 . Выделяется LiCl , который конденсируют и извлекают.

В документе US 2627452 описано предварительное термическое превращение альфа-сподумена в бета-сподумен с последующим добавлением CaCl_2 и второй термической обработкой во вращающейся печи, где образуется и выделяется LiCl .

Этот процесс хлорирования-обжига также применяли к литийсодержащему шлаку, полученному в результате процессов восстановительной плавки для извлечения металлов из отработанных литиевых аккумуляторов. Это показано в документе CN 107964593 A, в соответствии с которым отвержденный литийсодержащий шлак сначала дробят, а затем смешивают с хлоридом металла, таким как CaCl_2 . Затем смесь обжигают и улавливают выделяющийся LiCl . Однако такой многостадийный способ, включающий производство шлака посредством плавления, отверждение шлака, его измельчение, смешивание с измельченным CaCl_2 , обжиг смеси и улавливание LiCl , является дорогостоящим и энергоемким.

Тем не менее в настоящем способе успешно используется тот факт, что во время плавления образуются жидкие фазы, а это позволяет одновременно извлекать ценные металлы, такие как железо, медь, кобальт и никель, в фазе сплава, а литий - в отходящих газах, в ходе единой операции. По сравнению с вышеупомянутым предшествующим уровнем техники настоящий способ обладает значительным преимуществом с точки зрения эффективности, поскольку не требуется отделять шлак, смешивать его с источником хлорида, а затем повторно нагревать для выпаривания LiCl .

С этой целью описан способ концентрирования лития в отходящих газах металлургического процесса, включающий стадии, на которых

обеспечивают печь с металлургической плавильной ванной;

готовят металлургическую шихту, содержащую литийсодержащий материал, переходные металлы и флюсы;

плавят металлургическую шихту и флюсы в указанной печи в восстановительных условиях с получением в результате этого плавильной ванны с фазой сплава и фазой шлака; и

необязательно разделяют фазу сплава и фазу шлака;

отличающийся тем, что большую часть лития испаряют из расплавленного шлака в виде LiCl посредством добавления в технологический процесс хлорида щелочного или щелочноземельного металла.

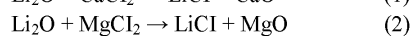
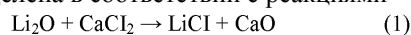
Добавление хлоридов, приводящих к выделению газообразного LiCl , можно осуществлять на расплавленный шлак после его отделения от сплава, например, посредством выпуска расплава.

Выражение "основная часть лития" означает по меньшей мере 50 мас.% лития, поступающего в технологический процесс. Выражение "добавление хлорида щелочного или щелочноземельного металла" означает, что также можно добавлять также смесь хлоридов щелочного и щелочноземельного металлов.

В этом способе переходные металлы, представляющие наибольший интерес, представляют собой железо, медь, никель и кобальт.

В предпочтительном варианте осуществления хлорид щелочного или щелочноземельного металла можно подавать в печь в составе металлургической шихты, в составе флюсов или добавлять отдельно к жидкому шлаку в течение или после плавки.

Стехиометрия хлорида определена в соответствии с реакциями



в случае CaCl_2 или MgCl_2 соответственно.

Избыток хлорида сверх стехиометрического количества способствует продвижению к завершению этих реакций. Количество добавляемых хлоридов предпочтительно должно быть по меньшей мере стехиометрическим по отношению к литию в отходящих газах. Более предпочтительно использовать стехиометрический избыток более 10%.

Если необходимо получить очень высокий выход, количество добавляемых хлоридов должно предпочтительно быть по меньшей мере стехиометрическим по отношению к литию в шлаке. Более предпочтительно использовать стехиометрический избыток более 10%. В сочетании с использованием CaCl_2 это обеспечит выход литиевого газа более 80% или даже более 90%.

Предпочтительными источниками хлорида являются MgCl_2 , а более предпочтительно - CaCl_2 . Эти хлориды имеют высокую температуру кипения при нормальном давлении, соответственно 1412 и 1935°C, что обеспечивает хорошую доступность этих хлоридов для реакции с окисленным литием в шлаке при рабочей температуре плавильной печи.

Способ особенно подходит для концентрирования лития, присутствующего в материалах, также содержащих никель и/или кобальт. Затем поддерживают значение $p\text{O}_2$, достаточно низкое для восстановления основной части по меньшей мере одного из никеля и кобальта до металлического состояния, что позволяет регистрировать эти элементы как присутствующие в фазе сплава. Выражение "основная часть" означает по меньшей мере 50 мас.% металла, поступающего в технологический процесс.

Специалист в данной области знает, как изменять окислительно-восстановительный потенциал по-

средством регулирования соотношения между окисляющими агентами, такими как воздух или O_2 , и восстанавливающими агентами. Типичные восстанавливающие агенты представляют собой природный газ или уголь, но могут также представлять собой фракции металла, такого как алюминий, элементарный углерод и пластмассы, присутствующие в металлургической шихте. Окислительно-восстановительный потенциал можно определять посредством отслеживания выхода из сплава металлов, таких как никель и кобальт.

Предполагается, что литий, который легко окисляется, количественно регистрируется в шлаке. Затем он будет взаимодействовать с добавленными хлоридами с образованием $LiCl$, который испаряется в виде отходящих газов.

Таким образом, способ специально адаптирован к обработке литийсодержащих материалов, включая литиевые аккумуляторы, их отходы или отходы их производства.

$LiCl$, который регистрируется в отходящих газах, можно отделять и собирать из дымового газа с использованием операций в стандартных установках, таких как скрубберы, мешочные фильтры, электростатические осадители и циклоны.

Примеры

Аккумуляторы, у которых завершился срок службы, с составом, приведенным в табл. 1, измельчали для облегчения манипуляций и дозирования.

Затем готовили плавильную ванну в тигле из оксида алюминия объемом 2 л, в котором 400 г исходного шлака нагревали и расплавляли в индукционной печи при температуре $1500^\circ C$. Этот исходный шлак является продуктом предыдущей операции и используется для получения жидкой ванны, в которую можно добавлять аккумуляторы. Состав шлака приведен в табл. 2.

После расплавления шлака в ванну добавляли аккумуляторы вместе с известняком и песочными флюсами. Добавления осуществляли постепенно, в течение периода, равного 2 ч. В течение этого периода для сжигания металлического Al и углерода, присутствующих в аккумуляторах, над ванной продували O_2 со скоростью 160 л/ч.

После последнего добавления аккумуляторных отходов через ванну в течение 30 мин продували CO со скоростью 60 л/ч, чтобы получить гомогенный расплав и зафиксировать конечный уровень восстановления. Отбирали образцы сплава и шлака. Материальный баланс шлака и сплава приведен в табл. 2. Выходы рассчитывали только на основании фаз сплава и шлака, поэтому не учитывались потери (незначительные) или перенос в газовую фазу.

Таблица 1

Состав аккумуляторов

	Al	Co	Cu	Ni	Li
Аккумуляторы (мас.%)	7	16	9	2,5	2,5

Таблица 2

Подробный материальный баланс операции
плавления перед добавлением хлорида

Входные данные	Масса	Al	Si	Ca	Co	Cu	Ni	Li
	(г)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)
Исходный шлак	400	20	13	19	0,2	—	0,1	3,8
Аккумуляторы	1000	7	—	—	16	9	2,5	2,0
Известняк	300	—	2,2	38,0	—	—	—	—
Песок	100	—	46,7	—	—	—	—	—
Выходные данные	Масса	Si	Ca	Co	Cu	Ni	Li	Al
	(г)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)
Сплав	270	0,0	0,0	58,1	33,1	8,8	0,0	0,0
Шлак	950	11,0	19,9	0,5	0,1	0,1	3,8	15,7
Выход	Масса	Si	Ca	Co	Cu	Ni	Li	Al
	(г)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)	(мас.%)
Сплав	22	0,0	0,0	97,2	99,0	94,6	0,0	0,0
Шлак	78	100,0	100,0	2,8	1,0	5,4	100,0	100,0

Пока температура еще составляла $1500^\circ C$, через жидкую ванну пропускали аргон со скоростью 60 л/ч, чтобы обеспечить перемешивание шлака. Из результатов этого эксперимента видно, что без добавления хлоридов Li остается в шлаке.

Проводили 4 разных эксперимента, каждый из которых начинали с литийсодержащего шлака, в соответствии с приведенной выше табл. 2; они различались только общим количеством добавленного

CaCl_2 . Эти 4 количества составляли 0, 60, 100 и 120% хлорида, необходимого для стехиометрической реакции с Li , присутствующим в шлаке. В течение первых часов постепенно добавляли CaCl_2 в виде 12 одинаковых порций каждые 5 мин. Для удаления избытка воды CaCl_2 перед испытанием высушивали при температуре 150°C . Шлак оставляли для протекания реакции в течение дополнительных 30 мин после последнего добавления CaCl_2 , продолжая при этом продувку Ar .

Образцы шлака отбирали перед добавлением CaCl_2 , после последнего добавления и через 30 мин после последнего добавления. Результаты представлены в табл. 3 вместе с общим выходом Li в отходящие газы.

При субстехиометрическом добавлении 60% весь CaCl_2 реагирует с Li в шлаке с образованием летучего LiCl . Однако стехиометрическое количество CaCl_2 100% является недостаточным для количественного испарения лития. Сверхстехиометрическое количество 120%, эквивалентное избытку 20%, обеспечивает достижение выхода лития 96%.

Во всех образцах отходящих газов концентрация лития составляла 15%, что соответствует содержанию LiCl более 90%. Остальная часть представляет собой в основном CaCl_2 , присутствующий в результате механического переноса.

Таблица 3
Содержание Li в шлаке в зависимости от времени и стехиометрии (CaCl_2)

CaCl_2	Содержание Li в шлаке			Выход Li в отходящие газы
	Перед добавлением	После последнего добавления	Через 30 мин после последнего добавления	
0%	3,8	3,8	3,7	3%
60%	3,8	1,8	1,5	60%
100%	3,8	1,3	0,78	79%
120%	3,8	1,5	0,17	96%

Аналогично 4 экспериментам с CaCl_2 были проведены 2 эксперимента с использованием MgCl_2 . Результаты приведены в табл. 4. Выходы лития оказались значительно ниже, хотя были по-прежнему удовлетворительными, в частности, при использовании стехиометрии 200%.

Таблица 4
Содержание Li в шлаке в зависимости от времени и стехиометрии (MgCl_2)

MgCl_2	Содержание Li в шлаке			Выход Li в отходящие газы
	Перед добавлением	После последнего добавления	Через 30 мин после последнего добавления	
100%	3,8	2,2	1,9	51%
200%	3,8	1,0	0,8	78%

В качестве хлорирующего агента испытывали также NaCl , и выход составил 26% при использовании стехиометрии 100%. Сверхстехиометрическое добавление NaCl 250% приводило к удовлетворительным выходам 50% или более. Эти результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5
Содержание Li в шлаке в зависимости от времени и стехиометрии (NaCl)

NaCl	Содержание Li в шлаке			Выход Li в отходящие газы
	Перед добавлением	После последнего добавления	Через 30 мин после последнего добавления	
100%	3,8	3,0	2,8	26%
250%	3,8	2,1	1,8	53%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ концентрирования лития в отходящих газах металлургического процесса, включающий стадии, на которых

обеспечивают печь с металлургической плавильной ванной;

готовят металлургическую шихту, содержащую литийсодержащий материал, переходные металлы и флюсы;

плавят металлургическую шихту и флюсы в указанной печи в восстановительных условиях с получением в результате этого плавильной ванны с фазой сплава и фазой шлака,

отличающийся тем, что большую часть лития испаряют из расплавленного шлака в виде LiCl посредством добавления в технологический процесс хлорида щелочного и/или щелочноземельного металла.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно выполняют разделение фазы сплава и фазы шлака.

3. Способ по п.1 или 2, в котором хлорид щелочного и/или щелочноземельного металла добавляют в технологический процесс в составе металлургической шихты или в составе флюсов или добавляют к жидкому шлаку в течение или после плавки.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором хлорид щелочного и/или щелочноземельного металла добавляют в количестве, соответствующем стехиометрическому избытку по отношению к Li в отходящих газах.

5. Способ по п.4, в котором стехиометрический избыток хлорида щелочного и/или щелочноземельного металла составляет по меньшей мере 10%.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором хлорид щелочного и/или щелочноземельного металла представляет собой CaCl₂.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором литийсодержащий материал также содержит никель и/или кобальт, при этом поддерживается значение парциального давления кислорода pO₂, которое является достаточно низким для восстановления основной части по меньшей мере одного из никеля и кобальта в фазе сплава.

8. Способ по п.7, в котором литийсодержащий материал включает Li аккумуляторы, их отходы или отходы их производства.

