



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130826** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C22B 3/06 (2006.01)

C22B 15/00

C22B 21/00

C22B 3/00

C22B 47/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2024 04997	(72) Винахідник(и): Догерті Брайан Джеймс (US), Кенні Джеймс (US), Штраусс Марк (US)
(22) Дата подання заявки: 16.03.2023	(73) Володілець (володільці): АКВА МЕТАЛС ІНК., 5370 Kietzke Lane, Suite 201, Reno, Nevada 89511, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 21.05.2026	(74) Представник: Кістерський Тимофій Арсенійович, реєстр. №457
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 63/321,897	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2021/161316 A1, 19.08.2021 JP H1154159 A, 26.02.1999 US 8282705 B2, 09.10.2012 US 20170170532 A1, 15.06.2017 CN 108517409 A, 11.09.2018 UA 67134 C2, 15.01.2007
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 21.03.2022	
(33) Код держави-учасниці US Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	
(41) Публікація відомостей про заявку: 08.01.2025, Бюл.№ 2	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 20.05.2026, Бюл.№ 20	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ PCT/US2023/015405, 16.03.2023	

(54) СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ З ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

(57) Реферат:

Чорна маса з відпрацьованих літєвих батарей вилуговується для відновлення різних металів у процесі, який включає осадження, обмін розчинниками, іонний обмін і розщеплення солі, щоб створити декілька потоків продуктів для відновлення чистих цінних продуктів. Як правило, цей процес є замкненим і дозволяє виробляти металеві кобальт і нікель, EMD, а також високочистий гідроксид літію або продукт карбонату з мінімальним утворенням потоків відходів.

UA 130826 C2

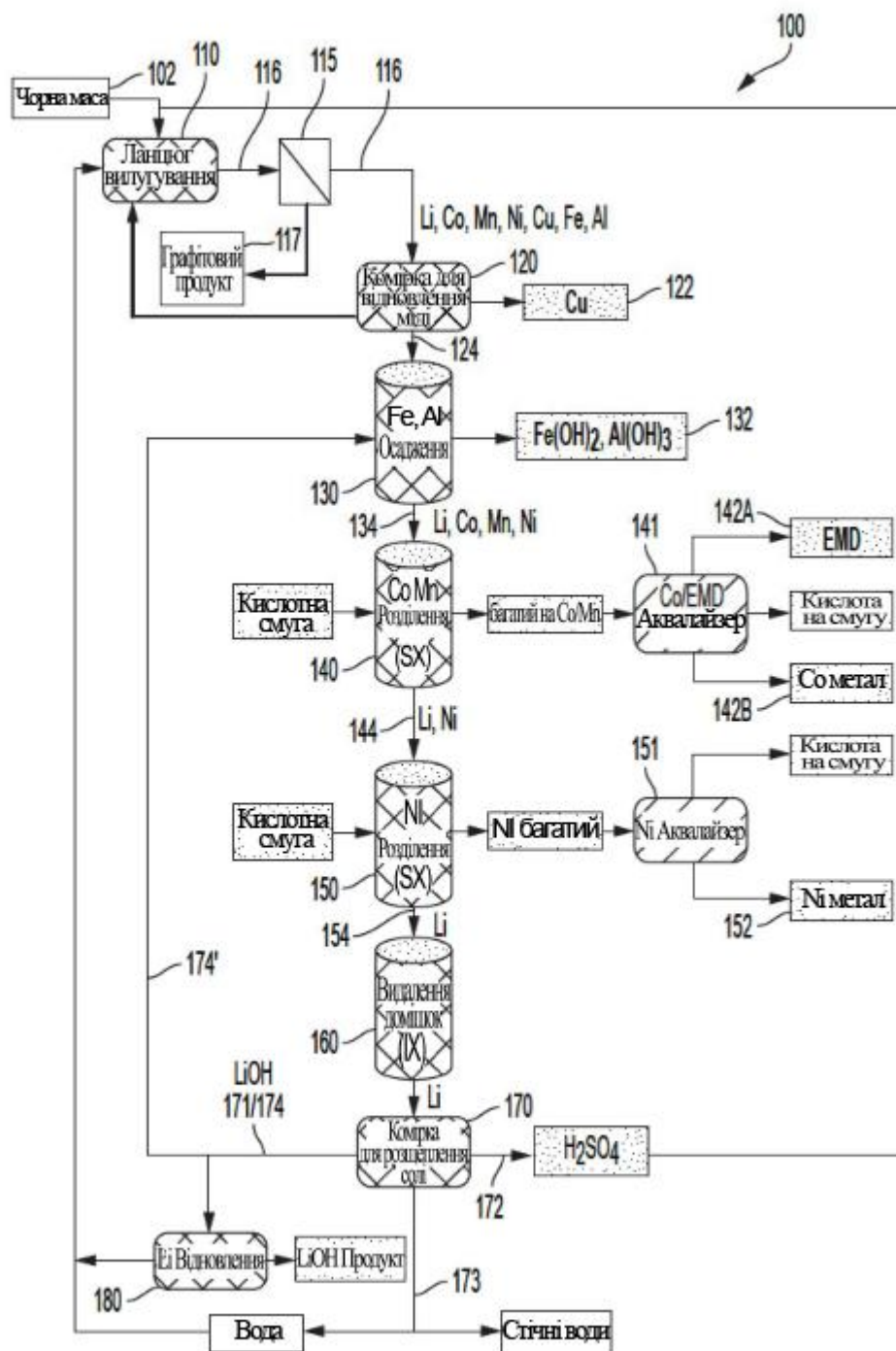


Fig. 1

Дана заявка претендує на пріоритет перед нашою попередньою заявкою на патент США з серійним номером 63/321,897, яка була подана 21.03.2012, і яка включена до даного документа за допомогою посилання.

Область техніки

5 Область техніки винаходу являє собою відновлення металів з літєвих батарей, зокрема, відновлення літію, кобальту, міді, марганцю та нікелю з чорної маси.

Рівень техніки

10 Опис рівня техніки включає інформацію, яка може бути корисною для розуміння даного винаходу. При цьому не визнається, що будь-яка інформація, надана у даному документі, є відомою з рівня техніки або має відношення до заявленого винаходу, або що будь-яка публікація, на яку є пряме або непряме посилання, є відомою з рівня техніки.

15 Всі публікації та патентні заявки у даному документі включені шляхом посилання в такому ж обсязі, якщо би кожна окрема публікація або патентна заявка була спеціально й індивідуально зазначена як така, що включається шляхом посилання. Якщо визначення або використання терміна у включеному посиланні не відповідає або суперечить визначенню такого терміна, наведеного у даному документі, застосовується визначення такого терміна, що наводиться у даному документі, а визначення такого терміна, що наводиться у посиланні, не застосовується.

20 Виробництво та використання літій-іонних акумуляторів у всьому світі різко зросло за останнє десятиліття, що спричинило значне навантаження на сировину, необхідну для виробництва таких батарей. Більше того, принаймні на наступні двадцять років прогнозується подальше зростання попиту. На жаль, джерела сировини та її переробка майже повністю зосереджені за межами США, що робить економіку США чутливою до цінової та постачальницької вразливості.

25 У той час як переробка свинцево-кислотних батарей стала невід'ємною частиною повторного постачання свинцю для виробництва нових свинцево-кислотних батарей, переробка літій-іонних батарей розвинена значно гірше. Серед інших факторів існує відносно велика різноманітність форм-факторів (таких як батарейні блоки, модулі, циліндричні елементи, призматичні елементи, елементи-сумки й ін.), доступних матеріалів (таких як дефектні елементи, металеві обрізки, суспензії та порошки) та катодної хімії (наприклад, літєвий оксид кобальту, літєвий оксид нікель-кобальт-алюміній, літєвий оксид нікель-кобальт-марганець, літєвий оксид нікель-кобальт-марганець-алюміній, літєвий оксид нікелю, літєвий оксид марганцю й ін.). Крім того, відносна кількість перехідних металів, що використовуються у літєвих батареях, суттєво відрізняється у різних літій-іонних батареях, що, як правило, ускладнює відновлення літію й інших цінних металів з літій-іонних батарей. До того ж, для таких цінних металів, як нікель, кобальт і марганець, існують схожі проблеми з постачанням, а багато процесів відновлення літію не передбачають переробку цих елементів. Огляд відомих на сьогоднішній день процесів виробництва літій-іонних акумуляторів можна знайти в інших джерелах (див. Batteries 2019, 5, 68; doi:10.3390/batteries5040068).

40 Серед різних способів відновлення цінних металів і солей металів з відходів літєвих батарей часто застосовують процеси на основі розчинників. Наприклад, в US 2021/0317547 описані гідрометалургійні способи відновлення металів з відпрацьованих літєвих батарей, в яких водний розчин вилуговування бромисто-водневою кислотою контактує з електродним матеріалом для екстракції металів. Отриману таким чином екстракційну рідину потім піддають осадженню та/або катодному електроосадженню для отримання металів, що становлять інтерес. В іншому відомому способі, розкритому в US 2021/0344058, CO₂ використовують в якості розчину для вилуговування, а потім фільтрат піддають осадженню та випалюванню для отримання матеріалів кобальту та літію. У ще більше відомих способах сульфати металів отримують з маточного розчину для подальшої обробки, як описано в US 2022/0009793. Аналогічно, в US 2022/0013815 описане застосування сірчаної кислоти в якості рідини для вилуговування, в якій розчиняють оксиди кобальту, нікелю та марганцю за допомогою зменшення газоподібним діоксидом сірки.

50 У багатьох таких відомих способах відновлення часто потрібні додаткові процеси для отримання металів або солей металів з бажаною чистотою та виходом. Наприклад, кобальт може бути електролітично утворений в електрохімічному процесі, як описано, наприклад у Hydrometallurgy 178 (2018) 19-29. Металевий марганець й електролітичний діоксид марганцю можна одночасно отримувати в аніонообмінному мембранному реакторі, як описано у Бюлетені Грузинської національної академії наук, т. 2, № 4, 2008. 4, 2008. У ще більше відомих процесах літій відновлюють з фільтрату, який обробляють за допомогою електродіалізатора, як описано в JP 2012/234732. Аналогічно, гідроксид літію отримують з розчину сульфату літію за допомогою процесу електродіалізу, як описано у WO 2013/159194. На жаль, всі або майже всі ці відомі

способи вимагають складних операцій для отримання різних потоків продуктів, потребують подальшої переробки потоків продуктів і, як правило, не підходять для замкнутого циклу, щоб зменшити кількість відходів. Більше того, велика кількість відомих процесів відновлення металів відновлюють метали у формі солей, які потребують подальшої переробки у відповідні метали.

З метою спрощення операції може бути використаний процес послідовної екстракції розчинником, як описано в US 2022/0205064. Хоча принаймні концептуально цей спосіб є простішим, різні труднощі все ж залишаються. Серед іншого, така послідовна екстракція розчинниками призводить до утворення численних потоків рідини, які потребують складної обробки та координації. Крім того, у більшості випадків така послідовна екстракція розчинниками не дозволяє реалізувати інтегрований процес, в якому розчинники (й особливо розчин для вилуговування) можуть бути рециркульовані. Крім того, вилучені таким чином метали, як правило, утворюють металеві солі, які потребують подальшої переробки до відповідних чистих нелітєвих металів.

Таким чином, незважаючи на те, що з рівня техніки відомі різні системи та способи відновлення металів з літєвих батарей, всі або майже всі вони мають низку недоліків. Тому залишається потреба в удосконаленні способів відновлення металів з літєвих батарей, й особливо відновлення літію, марганцю, кобальту, міді та нікелю з чорної маси.

Короткий опис винаходу

Об'єкт винаходу спрямований на різні конфігурації обладнання, системи та способи відновлення металів з відпрацьованих літєвих батарей, в яких кілька металів відновлюються в замкнутому циклі з високою чистотою, що дозволяє повторно використовувати розчинник для вилуговування. Перевагою таких систем і способів є те, що вони зменшують загальне використання розчинників й утворення потоків відходів, водночас забезпечуючи простий і ефективний технологічний процес.

В одному з аспектів об'єкта винаходу винахідники передбачають спосіб відновлення металів з відпрацьованих літєвих батарей, який включає стадію вилуговування з матеріалу батареї множини різних металів в іонній формі розчином вилуговування з утворенням насиченого розчину вилуговування, іншу стадію видалення першого металу з насиченого розчину вилуговування гальванічним способом з утворенням обробленого розчину вилуговування, подальшу стадію видалення другого металу з насиченого розчину вилуговування осадженням з утворенням додаткового обробленого розчину вилуговування, ще один етап видалення третього та, як варіант, четвертого металу з додатково обробленого вилуговувального розчину шляхом обміну розчинниками, щоб таким чином отримати третій та, як варіант, четвертий збіднений на метал вилуговувальний розчин, і ще один етап обробки третього та, як варіант, четвертого збідненого на метал вилуговувального розчину в блоці розщеплення солі, щоб таким чином регенерувати принаймні частину вилуговувального розчину, щоб отримати розчин гідроксиду металу, та стічні води, причому принаймні частина розчину гідроксиду металу використовується на етапі видалення другого металу й/або етапі видалення третього та, як варіант, четвертого металів. За бажанням, принаймні частину стічних вод використовують на стадії вилуговування.

У деяких варіантах реалізації матеріал батареї складається з чорної маси, а множина окремих металів включає іони літію та далі включає іони міді, іони алюмінію, іони заліза, іони кобальту, іони марганцю й/або іони нікелю. В інших варіантах матеріал батареї складається з переробленої чорної маси, з якої попередньо були видалені іони літію. У такому випадку розчин гідроксиду металу являє собою гідроксид натрію, гідроксид калію або гідроксид кальцію. Як правило, розчин для вилуговування являє собою сірчану кислоту або метансульфонову кислоту та може додатково містити хелатор (наприклад, ЕДТА).

У певних аспектах об'єкта винаходу перший метал являє собою мідь, а гальванічне покриття міді, як правило, використовує переважне нанесення міді на проточний катод (наприклад, графітовий фетр) і/або твердий катод (наприклад, нержавіючу сталь або титан), і/або другим металом є алюміній та/або залізо. У подальших аспектах об'єкта винаходу третій метал являє собою кобальт і/або марганець. Переважно, кобальт і/або марганець відновлюють з органічного розчинника обміну розчинників за допомогою кислоти, та кобальт і/або марганець осаджують у вигляді металевих кобальту й у вигляді EMD в одному електролізаторі. Крім того, передбачається, що необов'язковий четвертий метал являє собою нікель, та що четвертий метал видаляється в окремій процедурі заміни розчинника. Потім нікель у вигляді металевих нікелю в електролізері. Як буде зрозуміло далі, для заміни розчинника використовується частина регенованого розчину вилуговування та/або розчину гідроксиду металу з блоку розщеплення солі.

В ще одних аспектах об'єкта винаходу блок розщеплення солі включає принаймні два розщеплювачі солі. У типовому прикладі першу порцію розчину гідроксиду металу одного з принаймні двох розщеплювачів солі додатково обробляють для отримання продукту LiOH або $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, або розчину карбонату літію, або осаду карбонату літію, та/або другу порцію розчину гідроксиду металу використовують на стадії вилуговування, та/або на стадії видалення другого металу. Друга порція розчину гідроксиду металу може також використовуватися на стадії видалення третього та необов'язково четвертого металу.

За бажанням, передбачені системи можуть додатково включати іонообмінну смолу або хелатуючу смолу для видалення домішок іонів металів з третього та необов'язково четвертого збідненого металами вилуговувального розчину перед подачею третього та необов'язково четвертого збідненого металами вилуговувального розчину в блок розщеплення солі.

Різні об'єкти, ознаки, аспекти та переваги об'єкта винаходу стануть більше очевидними з наступного детального опису бажаних варіантів здійснення разом із супровідними кресленнями фігур, на яких відповідні цифри означають відповідні компоненти.

Короткий опис креслень

Фіг. 1 являє собою зразкову та спрощену схематичну технологічну схему процесу відновлення металу з чорної маси згідно з об'єктом винаходу.

Фіг. 2 являє собою більше детальну зразкову схему технологічного процесу відновлення металу з чорної маси згідно з об'єктом винаходу.

Детальний опис

Винахідники відкрили різні системи та способи відновлення металів з літієвих батарей, і особливо з чорної маси літієвої батареї, в яких фільтрат піддають замкнутому процесу, що дозволяє відновлювати різні цінні метали, такі як мідь, кобальт, марганець, нікель та літій, використовуючи осадження, екстракцію розчинником і розщеплення солей. Перевагою систем і способів, представлених у даному документі, є те, що вони не тільки дозволяють отримувати гідроксид літію високої чистоти, але і дають змогу виробляти металеві нікель, кобальт й електролітичний діоксид марганцю (EMD). Переважно, кобальт й EMD виробляються в одному електролізері, а нікель - в окремому електролізері, тоді як два або більше розщеплювачів солі виробляють гідроксид літію з різним вмістом сульфатів, що дозволяє отримувати високочистий продукт гідроксиду літію та рециркуляцію літію для контролю pH і/або вилуговування. Як буде зрозуміло, розщеплювачі солі також забезпечують кислотний розчин, який потім використовується у ланцюзі вилуговування, щоб замкнути цикл у процесі.

Таким чином, з іншої точки зору, розглянуті системи та процеси, представлені у даному документі, включають в один електролізер осадження діоксиду кобальту та марганцю, рециркуляцію кислоти й основи (гідроксиду літію) у процесі осадження нелітієвої сировини (кобальту та нікелю), що дозволяє уникнути утворення змішаних гідроксидів і мінімізувати витрати та потреби у сировині. Зазвичай використовується 2- або 3-ступінчасте розташування комірок для розщеплення солі. Крім того, слід визнати, що розглянуті системи та процеси можуть бути легко адаптовані до чорної маси, яка містить мало або зовсім не містить літію, шляхом використання гідроксиду натрію, калію, амонію та/або кальцію замість гідроксиду літію.

Наприклад, з посиланням на Фіг. 1, може бути реалізований зразковий загальний спосіб 100, у якому електродний активний матеріал ("чорна маса") 102 використовують в якості вихідної сировини. У більшості випадків чорну масу отримують з подрібнених відпрацьованих літієвих батарей та зазвичай вона містить значну кількість кобальту, нікелю, міді, літію, марганцю, алюмінію та графіту. Однак, як зазначалося вище, слід розуміти, що чорна маса, з якої було вилучено щонайменше частину (наприклад, щонайменше 50 %, або щонайменше 70 %, або щонайменше 80 %, або щонайменше 90 %) літію, також вважається придатним вихідним матеріалом. Також бажано, щоб чорна маса вже була оброблена для видалення пластикових компонентів, але також передбачається подальше або додаткове видалення пластику. Не обмежуючись об'єктом винаходу, також бажано, щоб чорна маса була сухою (або була висушена) із залишковим вмістом води не більше 5 мас. %, або не більше 4 мас. %, або не більше 3 мас. %, або не більше 2 мас. %, або не більше 1 мас. %.

З подальшим посиланням на Фіг. 1, суху/висушену чорну масу подають у вилуговувальний резервуар 110, де чорну масу розчиняють у вилуговувальному розчині. Найбільше бажано, щоб розчин для вилуговування був сірчаною кислотою, метансульфоноювою кислотою (MSA), соляною кислотою та т. п. або їх комбінацією, та може включати динатрій ЕДТА. Концентрація кислоти зазвичай становить від 0,5 М до 6 М, і конкретна концентрація принаймні частково залежить від конкретної кислоти, яка використовується. Наприклад, для сірчаної кислоти переважним діапазоном буде 1,5-2,5 М через обмеження розчинності Li_2SO_4 (близько 3,2 М) і Co (близько 2,4 М). З іншого боку, якщо використовується MSA, переважним діапазоном буде 4-

6 M, оскільки MSA є монопротективним, а літій-метансульфонат є значно більше розчинним, ніж Li_2SO_4 . Загалом, найкращими вилуговувачами є сірчана кислота, метансульфонова кислота та натрій ЕДТА. У деяких варіантах метансульфонова кислота та (можливо) натрієва ЕДТА можуть бути використані як вилуговувач.

Слід також зазначити, що принаймні у деяких варіантах реалізації додатковий відновник (наприклад, сульфат заліза (II), перекис водню тощо) використовують для відновлення Co^{3+} до Co^{2+} і Mn^{4+} до Mn^{2+} у розчині. Крім того, передбачається, що щільність пульпи фільтрату буде переважно в межах 5-300 грамів/л. Незалежно від конкретної кислоти та сировини, що використовується для вилуговування, передбачається, що фільтрат буде концентрувати іони металів і матиме кінцевий pH між 1-5. Якщо pH ближче до 5, передбачається, що такого pH можна досягти за допомогою двоступеневого вилуговування, змішуючи фільтрат з другої стадії з вхідним матеріалом і використовуючи вхідний матеріал як модифікатор pH, щоб досягти pH близько 5.

У деяких варіантах реалізації під час вилуговування можна використовувати підвищену температуру 60-90 °C, тоді як в інших варіантах температура може бути в межах 10-25 °C, або в межах 20-35 °C, або в межах 30-60 °C. Вилуговування зазвичай проводять у періодичному процесі з тривалістю вилуговування від приблизно 5 хвилин до 1 години, або від 1 до 3 годин, або від 2 до 6 годин, або від 6 до 12 годин, або навіть довше. Після завершення вилуговування суспензію з резервуара для вилуговування зазвичай фільтрують у фільтрувальній установці 115, а нерозчинений залишок 117 (переважно графіт або анодний матеріал, зі слідами нерозчинених катіонів металів) видаляють у вигляді фільтрувального осаду. За бажанням може бути додана схема вторинного вилуговування (не показана) для підвищення відновлення й отримання графітового продукту з низьким вмістом металу.

Принаймні у деяких варіантах реалізації отриманий таким чином насичений розчин 116 вилуговування потім подають у комірку 120 для відновлення міді, в якій мідь переважно осаджують у вигляді металевої міді 122, а залізо переважно окислюють з Fe^{3+} до Fe^{2+} . Найбільше типово, комірка 120 для відновлення міді сконфігурована у вигляді електрохімічного полірувального реактора, що має катод з великою площею поверхні (наприклад, з використанням графітової повсті в якості проточного катода), на якому електродний потенціал контролюється для переважного відновлення міді. Зразкова конфігурація такого полірувального реактора, придатного для використання у даному документі, описана в US 2022/0275527, яка включена сюди за допомогою посилання. Як буде зрозуміло, полірувальний реактор працюватиме при досить низькому потоці, щоб видалити більшу частину міді, присутньої у фільтраті, без нанесення значних кількостей інших металів, що піддаються осадженню, таких як кобальт або нікель. Крім того, хоча вище розглядався потік через катод з графітовою повстю, слід розуміти, що різні інші катодні матеріали, включаючи нержавіючу сталь або титан, також вважаються придатними для використання у даному випадку.

Після електролітичного видалення міді частина обробленого таким чином розчину 124 вилуговування повертається у резервуар 110 для вилуговування, де Fe^{2+} сприяє відновленню Co^{3+} до Co^{2+} і Mn^{4+} до Mn^{2+} у розчині. У деяких варіантах частка обробленого розчину вилуговування, що повертається у резервуар для вилуговування, становить від 5 до 98 %, тоді як в інших варіантах частка розчину, що повертається, становить від 6 % до 20 %. Іншу частину обробленого таким чином розчину 124 вилуговування передають на стадію осадження 130, де додають потік LiOH 174' для підвищення pH системи до значення між 3 і 5, щоб таким чином осадити домішки, такі як алюміній та залізо, у вигляді відповідних гідроксидів алюмінію та заліза 132 без осадження значних кількостей (наприклад, 3-5 %, або 5-10 %, або 10-15 %, або 15-20 %, або 20-30 % від загального вмісту металів) нікелю, кобальту, марганцю та/або літію. Осад гідроксиду алюмінію та заліза 132 можна потім видалити за допомогою системи фільтрації та продати або утилізувати. Найбільше переважно розчин LiOH 174', який використовують для регулювання pH, отримують з розщеплювача солі, розташованого нижче за потоком, як більше детально описано нижче.

Після електролітичного видалення міді (шляхом отримання металевої міді) й алюмінію та заліза (шляхом осадження), оброблений таким чином розчин вилуговування 134 подають на стадію розділення металів. Принаймні у деяких варіантах стадія розділення металів включає одну або більше стадій екстракції розчинником, на яких іони металів селективно вилучають органічним реагентом. Наприклад, перша стадія екстракції розчинником 140 включає систему екстракції розчинником, в якій кобальт 142B і марганець 142A вилучають з оброблюваного далі розчину вилуговування 134. Серед інших варіантів, придатні органічні розчинники включають Суапекс 272 й/або еквівалентні органічні розчинники. Найчастіше розчинник розводять в органічному розчиннику (наприклад, гас, гептан, етанол, бутан). Як буде зрозуміло, відповідний

рівень pH під час екстракції розчинником впливає на ефективність екстракції та селективність для кобальту та марганцю, та принаймні у деяких варіантах pH регулюється за допомогою додавання розчину LiOH або розчину сірчаної кислоти, отриманого на наступній стадії розщеплення солі, як це більше детально обговорюється нижче. Звичайно, слід розуміти, що екстракцію розчинником можна проводити в одну стадію або у декілька стадій для досягнення необхідної ефективності та селективності екстракції.

Утворену таким чином навантажену кобальтом і марганцем органічну фазу з першої стадії екстракції розчинником подають на стадію відпарювання, де концентрований (наприклад, 1-6 М) розчин кислоти видаляє іони металів. Наприклад, H_2SO_4 можна використовувати в концентрації до 6 М, тоді як MSA можна використовувати в концентрації до 5 М. Альтернативно, розчин кислоти може бути також іншими кислотами, такими як соляна кислота, азотна кислота або інші неорганічні кислоти. Для відновлення металевого кобальту й EMD, розчин кислотної смуги подають на один електролізер 141 або серію електролізерів, в яких сполуки кобальту та марганцю (бажано окремо) осаджують в якості цінних продуктів. Таким чином, слід визнати, що відновлення металів можна здійснювати в одному електролізері, який осаджує тільки кобальт, або в комбінованому електролізері кобальт/EMD, або в їх комбінації, залежно від складу електролізера та співвідношення кобальту до марганцю. В інших варіантах також передбачається, що "мультиметалічний електролізер" може бути використаний для відновлення нікелю (разом з EMD).

Після проходження через першу стадію заміни розчинника вилуговуваний розчин, збіднений на кобальт і марганець, можна подавати на другу стадію екстракції розчинником 150, де нікель та кобальт, що залишився, видаляють за допомогою одного або декількох селективних органічних реагентів. Серед інших підходящих варіантів органічні реагенти для видалення нікелю включають Cyanex 272, Versatic 10 Acid, Lix-84, D2EPHA й/або інший еквівалентний органічний розчинник. Знову ж таки, відповідний pH під час екстракції розчинником впливає на ефективність екстракції та селективність для нікелю, та принаймні у деяких варіантах pH регулюють за допомогою додавання розчину LiOH або сірчаної кислоти, отриманого на наступній стадії розщеплення солі, як це більше детально описано нижче.

Утворену таким чином навантажену нікелем органічну фазу з другої стадії екстракції розчинником подають на стадію відпарювання, де концентрований (наприклад, 1-6 М) розчин кислоти видаляє іони металу. Наприклад, H_2SO_4 можна використовувати в концентрації до 6 М, тоді як MSA можна використовувати в концентрації до 5 М. Альтернативно, розчин кислоти може бути також іншими кислотами, такими як соляна кислота, азотна кислота або інші неорганічні кислоти. Для відновлення металевого нікелю 152 розчин кислотної смуги подають на один електролізер 151 або серію електролізерів, в яких нікель осаджують в якості цінного продукту.

Після проходження через (переважно подвійну) систему обміну розчинників вилуговувальний розчин, збіднений нікелем, тепер значно збіднений іншими металами, крім літію, й отриманий таким чином багатий на літій (сульфат або сульфонат метану) вилуговувальний розчин потім подається в одну або декілька солерозчинних камер 170 для відновлення літію у вигляді лужного розчину LiOH 171/174 й отримання кислоти вилуговування 172 (наприклад, H_2SO_4 або MSA), яка потім може бути направлена на початок процесу. Блок 180 відновлення літію отримує порцію лужного розчину LiOH 171/174 і виробляє чистий літєвий продукт. За необхідності або за бажанням, перед коміркою 170 для розщеплення солі може бути застосована іонообмінна система 160 для видалення будь-яких катіонних домішок металів, таких як катіони Zn, Cu, Fe, Al, Co, Ni, Mn (наприклад, з використанням хелатуючої смоли або смоли DOWEX 4195). Як буде зрозуміло, розглянуті системи та способи можуть використовувати декілька стадій розщеплення солі, й особливо розглядаються дві або три стадії.

Наприклад, в одному варіанті розщеплення солі відбувається у дві або три стадії, де на першій стадії отримують найвищу концентрацію гідроксиду літію за найнижчої концентрації залишкового сульфату (або метансульфонату, якщо розчин вилуговування являє собою MSA). Найбільше переважно, розчин LiOH, що утворюється у цьому розщеплювачі солі, виводиться з системи та далі переробляється для отримання цінного продукту - літєвого концентрату. Наприклад, вода може випаровуватися для отримання LiOH або $LiOH \cdot H_2O$. Крім того, розчин LiOH можна карбонізувати газоподібним CO_2 для отримання карбонату літію або осадити кальцинованою содою при підвищеній температурі для отримання карбонату літію. Як вже зазначалося, H_2SO_4 , що утворюється на першій стадії, переважно рециркулює назад у процес, або у систему(и) кислотної відгонки екстракції розчинником й/або у систему вилуговування.

Друга стадія матиме нижчу концентрацію літію. Розчин LiOH, отриманий на другій стадії, матиме нижчу концентрацію та буде направлений на першу комірку для розщеплення солі, щоб збільшити концентрацію. Оскільки процес потребує більшої кількості чистого LiOH, для виробництва чистого LiOH використовують дві стадії, тоді як для виробництва чистого H₂SO₄ (або MSA) використовують лише одну стадію. Однак слід зазначити, що 100 % (за вирахуванням витоків) кислоти бажано буде перероблено десь у процесі, у той час як близько 66 % LiOH також буде перероблено у процесі. Таким чином, об'єми цих перероблених потоків повинні відповідати об'ємам, що використовуються у контурах вилуговування та заміни розчинника, і це, у кінцевому рахунку, визначатиме концентрацію LiOH, що утворюється у солерозчинній комірці. У деяких варіантах цієї другої стадії комірка для розщеплення солі не потрібна.

Третя стадія матиме найнижчу концентрацію видів літію та найвищу концентрацію сульфату літію (або метансульфонату літію) у потоках гідроксиду та кислоти. Розчин LiOH, що утворюється тут, може містити деякі домішки і повертається у технологічний процес для контролю pH. H₂SO₄ (або MSA) і сульфат літію, що містяться у стічних водах цієї третьої стадії, будуть повертатися у технологічний процес вилуговування. Потік стічних вод з кінцевого розщеплювача солі (тобто розведений сульфат літію) може бути (а) повністю або частково перероблений у камеру для виробництва H₂SO₄ або MSA третьої стадії комірки для розщеплення солі; (б) повністю або частково перероблений у камеру для виробництва LiOH третьої стадії комірки для розщеплення солі; (в) і (а), і (б); або (г) частина цього потоку може бути направлена в систему очищення стічних вод, якщо домішки накопилися до досить високого рівня.

На Фіг. 2 зображена більше детальна технологічна схема переробного обладнання 200, в якому чорна маса 202 обробляється на стадії вилуговування 210, стадії селективного електрохімічного видалення міді 220, стадії осадження 230, де видаляються іони заліза й алюмінію, двох стадіях обміну розчинників 240 і 250 для видалення кобальту, марганцю та нікелю, стадії іонного обміну 260 та трьох розщеплювачів солі. Як можна легко побачити з Фіг. 2, обладнання сконфігуроване для роботи у замкненому процесі, в якому отримують чорну масу та виробляють різні металеві продукти у металевій формі та літій у формі солі з дуже високим ступенем чистоти.

У прикладі на Фіг. 2 сульфат літію (або метансульфонат літію) можна подавати на передню частину процесу зі стічних вод стадії розщеплення солі через потік 273. Тут потік сульфату літію 273 разом з переробленою сірчаною кислотою (або MSA) 272 подають на стадію вилуговування 210, яка може також включати анод і катод для відновлення іонів міді до металевої міді. Багатий розчин 216 для вилуговування можна потім відфільтровувати у фільтрувальному блоці 215 для видалення твердих частинок, й особливо графітового продукту 217. Частину насиченого розчину вилуговування 216 повертають на стадію вилуговування 210, а решту насиченого розчину вилуговування подають на стадію осадження 230, на якій розчин змішують з лужним переробленим розчином гідроксиду літію 274', який отримують з другої (та/або третьої) стадії комірок для розщеплення солі 270. Перевагою такої рециркуляції є те, що вона не тільки зберігає цінні іони літію, але й усуває потребу в зовнішній основі для підвищення pH до рівня, який призводить до осадження іонів алюмінію та заліза у вигляді відповідних гідроксидів 232. Утворений таким чином осад можна потім видалити на напірному фільтрі 231 для подальшої обробки розчину для вилуговування 234.

Далі оброблений розчин вилуговування 234 подають на (треступеневий) блок обміну розчинників 240 для видалення кобальту та марганцю і 250, а стічні води блоку обміну розчинників 240 подають на блок обміну розчинників 250 для селективного видалення нікелю. Як видно з фіг. 2, частина переробленого потоку гідроксиду літію 274' також може бути використана у блоці обміну розчинників 240, що знову зберігає літій у процесі та допомагає регулювати pH для абсорбції міді та марганцю. Крім того, слід розуміти, що pH на другій стадії блоку 240 обміну розчинників можна регулювати за допомогою сірчаної кислоти, яку отримують у процесі, та найбільше переважно з першого та/або другого розщеплювача солі. Збагачену таким чином кобальтом і марганцем водну фазу можна потім подавати на один або більше Co/EMD електролізерів 241, які утворюють металевий кобальт й EMD (електрохімічний діоксид марганцю). Таким чином, слід визнати, що процес, представлений у даному документі, дозволить не тільки виробляти солі літію високої чистоти, але також виробляти EMD і металевий кобальт, які є важливими компонентами у виробництві літій-іонних батарей.

Блок заміни розчинника 250 приймає водний стік 244 блоку заміни розчинника 240 та використовується для абсорбції та видалення нікелю. Тут нікель видаляють за допомогою селективного розчинника та зрештою осаджують в електролізері 251 з утворенням металевого

нікелю 252. Слід зазначити, що водний стік 254 блоку обміну розчинника 250 тепер збагачений іонами літію та збіднений міддю, залізом, алюмінієм, кобальтом, марганцем і нікелем. Будь-які іони металів (крім літію), що залишилися, можуть бути видалені з водного стоку 254 блоку обміну розчинника 250 в додатковому іонообмінному блоці 260 (тут: що складається з трьох

5 послідовно з'єднаних іонообмінних шарів, які можуть мати однакову або різну селективність). Після видалення нелітєвих домішок в іонообмінному блоці 260, багатий на літій розчин (зазвичай містить сульфат літію або метансульфонат літію) подають до комірок для розщеплення солі 270 (тут: три послідовно з'єднані комірки), які потім виробляють сірчану кислоту, гідроксид літію та стічні води.

10 У прикладі на Фіг. 2 перша комірка для розщеплення солі 270А виробляє концентрований потік чистої сірчаної кислоти і концентрований високочистий потік гідроксиду літію 271. Як буде зрозуміло, концентрована сірчана кислота придатна для переробки у рамках способу, представленого у даному документі, та, серед інших варіантів, сірчана кислота може бути використана як підкислюючий реагент для процесів обміну розчинників й/або електролізу для

15 кобальтового/EMD електролізерів. Концентрований потік гідроксиду літію з першої комірки для розщеплення солі 270А може потім використовуватися у блоці 280 відновлення літію (який може бути сконфігурований як кристалізатор) для отримання кінцевого продукту солі літію 282.

Стічні води з першої комірки для розщеплення солі 270А потім подають до другої комірки для розщеплення солі 270В, яка знову виробляє менше чистий та менше концентрований потік сірчаної кислоти 272, який повертають назад на передню частину процесу в якості розчину для вилугування. Гідроксид літію з першої комірки для розщеплення солі можна подавати назад до першої комірки для розщеплення солі, як показано на фіг. 2. Стічні води другої комірки для розщеплення солі 270В подають до третьої комірки для розщеплення солі 270С, яка виробляє ще один потік сірчаної кислоти (який переважно подають назад до другої комірки для розщеплення солі) та потік гідроксиду літію 274' нижчої чистоти, який можна повернути назад у процес (переважно до блоку обміну розчинників й/або до стадії осадження в якості агента для регулювання рН), щоб мінімізувати втрати літію. Нарешті, стічні води 273 третьої комірки для розщеплення солі 270С можуть бути повернуті назад у блок вилугування або викинуті як потік відходів, збіднених металом.

30 У деяких варіантах реалізації числа, що виражають кількість інгредієнтів, властивості, такі як концентрація, умови реакції й інше, що використовуються для опису та формули певних варіантів реалізації винаходу, слід розуміти як такі, що у деяких випадках модифіковані терміном "приблизно". Відповідно, у деяких варіантах реалізації числові параметри, викладені у письмовому описі та доданій формулі винаходу, є наближеннями, які можуть змінюватися залежно від бажаних властивостей, які прагнуть отримати у конкретному варіанті реалізації винаходу. Перерахування діапазонів значень у даному документі призначене лише для того, щоб слугувати скороченим способом посилання на кожне окреме значення, що потрапляє у цей діапазон. Якщо у даному документі не зазначено інше, кожне окреме значення включене до опису так, якщо би воно було наведене тут окремо.

40 Всі способи, описані у даному документі, можуть бути виконані у будь-якій послідовності, якщо інше не зазначено у даному документі або явно не суперечить контексту. Застосування будь-яких прикладів або зразкових формулювань (наприклад, "такий як"), наведених у даному документі стосовно певних варіантів здійснення винаходу, призначене лише для кращого висвітлення винаходу та не обмежує обсяг винаходу, що заявляється в інших випадках. Жодне формулювання в описі не повинно тлумачитися як таке, що вказує на будь-який незаявлений елемент, що має суттєве значення для здійснення винаходу.

Як використовується в даному описі, так й у наступних пунктах формули винаходу, значення "а", "an" і "the" включає посилання на множину, якщо контекст явно не диктує іншого. Крім того, як використовується в даному описі, значення "у" включає "в" і "на", якщо контекст явно не диктує іншого. Термін "з'єднаний з" також використовується в даному описі, якщо контекст не диктує іншого, та включає як пряме з'єднання (при якому два елементи, з'єднані один з одним, контактують один з одним), так і непряме з'єднання (при якому принаймні один додатковий елемент розташований між двома елементами). Тому терміни "з'єднаний з" і "поєднаний з" використовуються як синоніми.

55 Фахівцям у даній галузі повинно бути очевидно, що без відступу від винахідницького задуму можливі багато інших модифікацій, окрім вже описаних, які не суперечать викладеним тут принципам винахідництва. Таким чином, об'єкт винаходу не повинен бути обмежений, за винятком обсягу доданих пунктів формули винаходу. Крім того, при тлумаченні як опису, так і формули винаходу, всі терміни слід тлумачити у максимально широкому значенні відповідно до контексту. Зокрема, терміни "містить" та "включає" слід тлумачити як такі, що відносяться до

- елементів, компонентів або етапів у невиключному сенсі, вказуючи на те, що згадані елементи, компоненти або етапи можуть бути присутніми, або використовуватися, або комбінуватися з іншими елементами, компонентами або етапами, на які немає прямих посилань. Якщо опис або формула винаходу стосується принаймні одного елемента, вибраного з групи, що складається з A, B, C і N, текст слід тлумачити як такий, що потребує тільки одного елемента з групи, а не A плюс N, або B плюс N і т. п.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб відновлення металів з відпрацьованих літєвих батарей у замкнутому циклі, в якому повторно використовується розчин кислотного вилугування, який включає: вилугування з матеріалу батареї множини різних металів в іонній формі розчином кислотного вилугування з утворенням багатого розчину вилугування; вилучення першого металу з багатого розчину вилугування шляхом гальванопластики з отриманням таким чином обробленого вилугувального розчину; вилучення другого металу з обробленого розчину вилугування шляхом осадження, отримуючи таким чином додатково оброблений розчин вилугування; видалення третього металу з додатково обробленого вилугувального розчину шляхом обміну розчинників з отриманням таким чином вилугувального розчину, збідненого на третій метал; обробку вилугувального розчину, збідненого на третій метал, в блоці розщеплення солі, щоб таким чином регенерувати принаймні частину вилугувального розчину, отримати розчин гідроксиду металу та стічні води, причому принаймні частину розчину гідроксиду металу використовують на стадії видалення другого металу та/або на стадії видалення третього металу, та додатково принаймні частину стічних вод використовують на стадії вилугування, причому матеріал батареї складається з чорної маси, і множина окремих металів включає іони міді, іони алюмінію, іони заліза, іони кобальту, іони марганцю, іони нікелю й іони літію, або матеріал батареї складається з чорної маси, і множина різних металів включає іони міді, іони алюмінію, іони заліза, іони кобальту, іони марганцю й іони нікелю та чорна маса являє собою оброблену чорну масу, з якої попередньо були видалені іони літію.
2. Спосіб за п. 1, за яким розчин вилугування являє собою сірчану кислоту або метансульфонову кислоту, що містить хелатор.
3. Спосіб за будь-яким із пп. 1 або 2, за яким перший метал являє собою мідь, та за яким гальванічне покриття включає переважне гальванічне нанесення міді на катод.
4. Спосіб за п. 3, за яким другий метал являє собою алюміній та/або залізо.
5. Спосіб за п. 4, за яким третій метал являє собою кобальт і/або марганець.
6. Спосіб за п. 5, за яким кобальт і/або марганець відновлюють з органічного розчинника обміну розчинників за допомогою кислоти, і за яким мідь та/або марганець осаджують у вигляді металеві міді й EMD в одному електролізері.
7. Спосіб за п. 5, за яким для обміну розчинників використовують частину регенованого розчину вилугування та/або розчину гідроксиду металу з блока розщеплення солі.
8. Спосіб за п. 6, за яким кислоту повертають назад у процес при обміні розчинників.
9. Спосіб за п. 1, який додатково включає вилучення четвертого металу з металу з додатково обробленого вилугувального розчину шляхом обміну розчинників з отриманням таким чином вилугувального розчину, збідненого на четвертий метал, причому принаймні частину стічних вод використовують на стадії вилугування, й за яким четвертий метал являє собою нікель, та четвертий метал видаляють в окремому обміні розчинників.
10. Спосіб за п. 9, за яким нікель відновлюють з органічного розчинника окремого обміну розчинників за допомогою кислоти, і за яким нікель осаджують у вигляді металеві нікелю в електролізері.
11. Спосіб за п. 9, за яким для окремого обміну розчинників використовують частину регенованого розчину вилугування та/або розчину гідроксиду металу з блока розщеплення солі.
12. Спосіб за п. 10, за яким кислоту повертають назад у процес в окремому обміні розчинників.
13. Спосіб за п. 9, за яким блок розщеплення солі містить принаймні два розщеплювачі солі, а спосіб включає розщеплення двома розщеплювачами солі солей для отримання першої порції розчину гідроксиду металу та другої порції розчину гідроксиду металу.
14. Спосіб за п. 13, за яким першу порцію розчину гідроксиду металу одного з принаймні двох розщеплювачів солі додатково обробляють з отриманням продукту LiOH або $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, або розчину карбонату літію, або осаду карбонату літію.

15. Спосіб за п. 13, за яким другу порцію розчину гідроксиду металу використовують на стадії видалення другого металу.
16. Спосіб за п. 13, за яким другу порцію розчину гідроксиду металу використовують на стадії видалення третього та четвертого металу.
- 5 17. Спосіб за п. 9, який додатково включає використання іонообмінної смоли або хелатуючої смоли для видалення домішок іонів металу з вилугувувального розчину, збідненого на третій та четвертий метали, перед подачею вилугувувального розчину, збідненого на третій та четвертий метали, у блок розщеплення солі.
- 10 18. Спосіб за п. 1, за яким розчин гідроксиду металу являє собою гідроксид натрію, гідроксид калію або гідроксид кальцію, коли матеріал акумулятора принаймні частково збіднений іонами літію.
19. Спосіб за п. 1, за яким блок розщеплення солі являє собою блок біполярного електродіалізу.

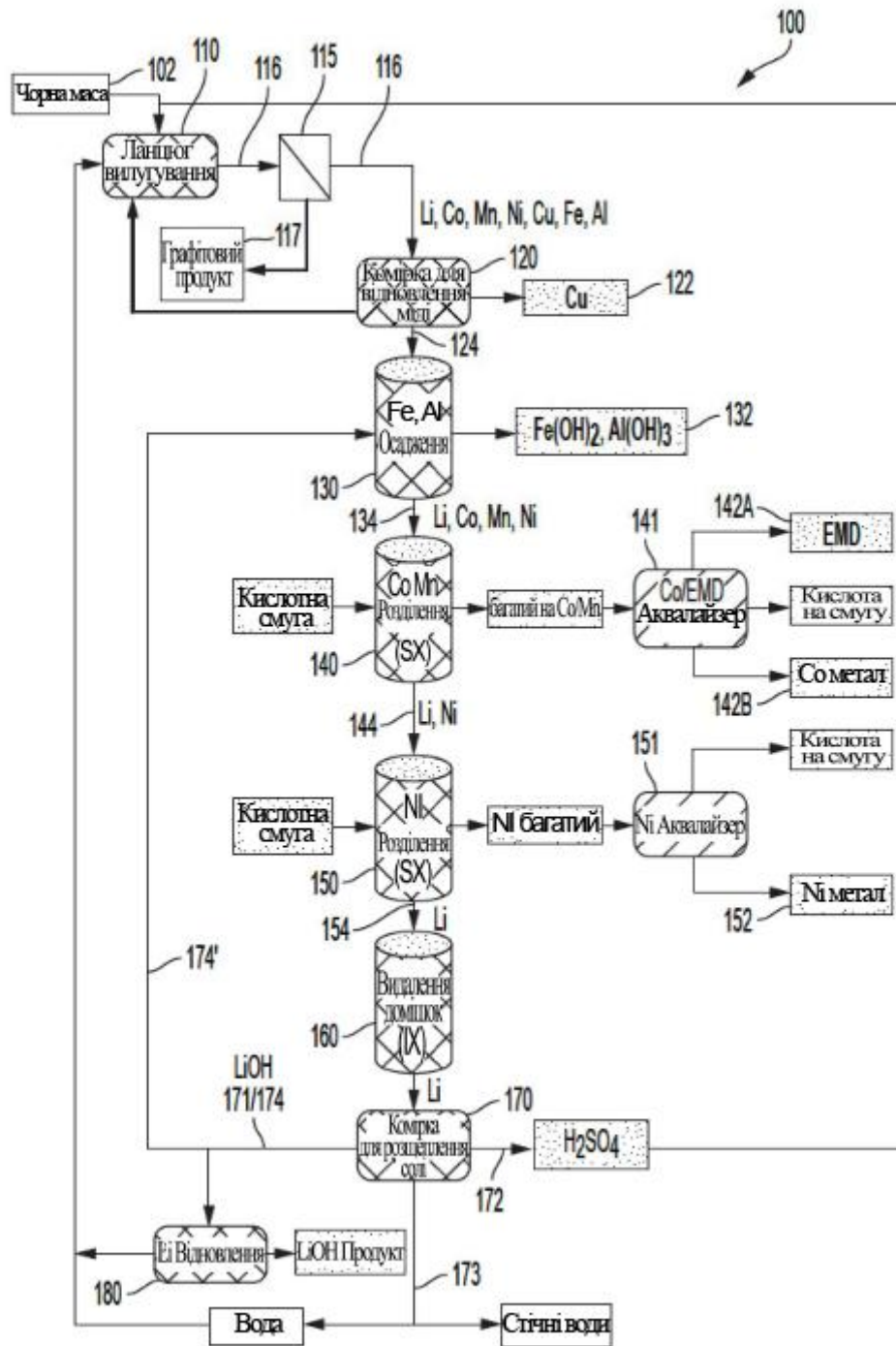
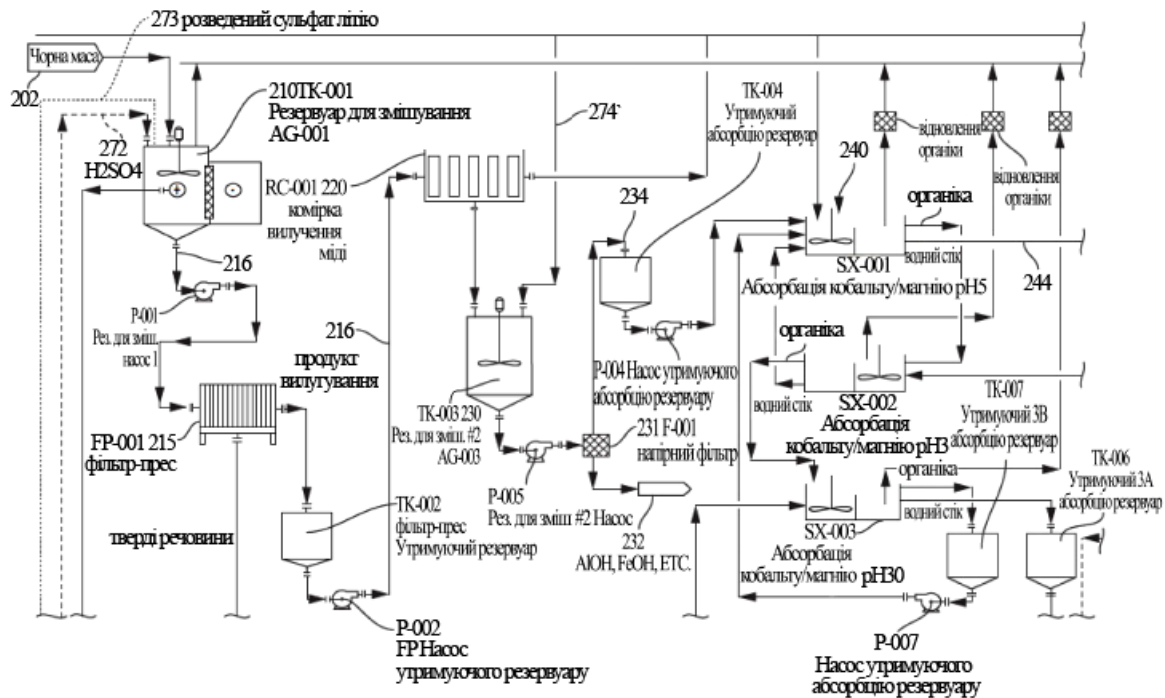
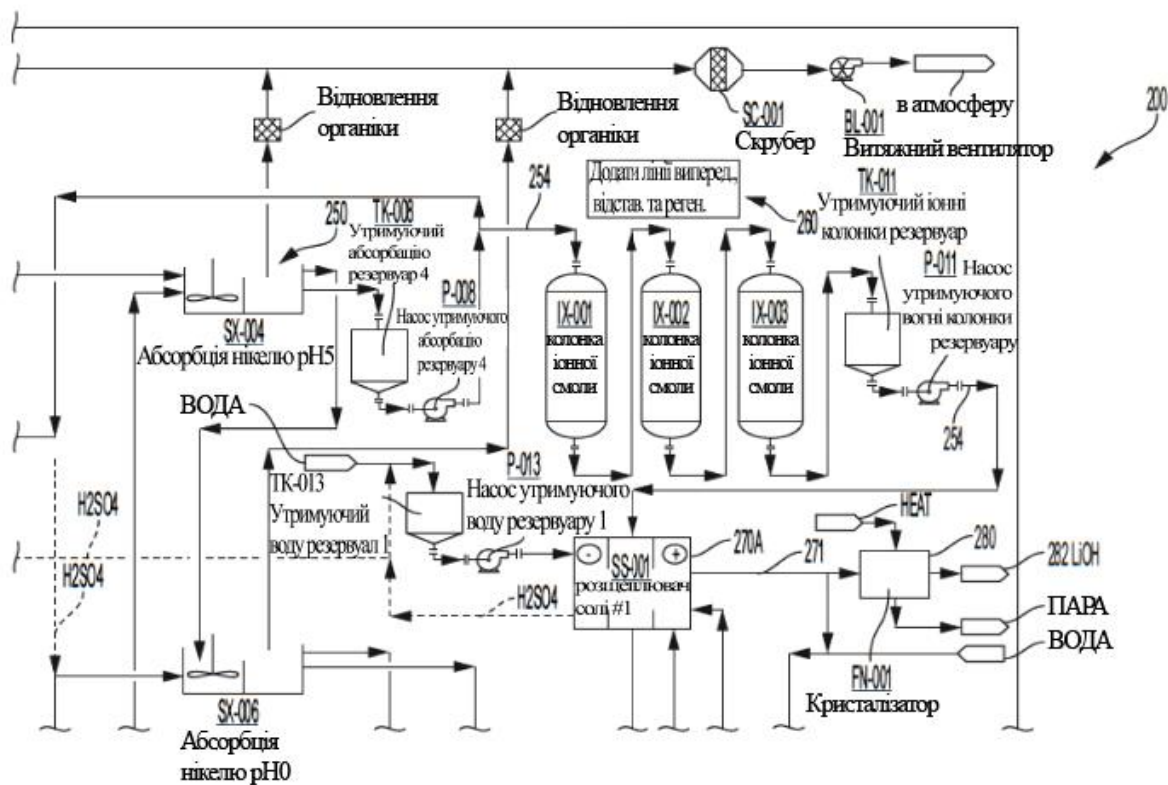


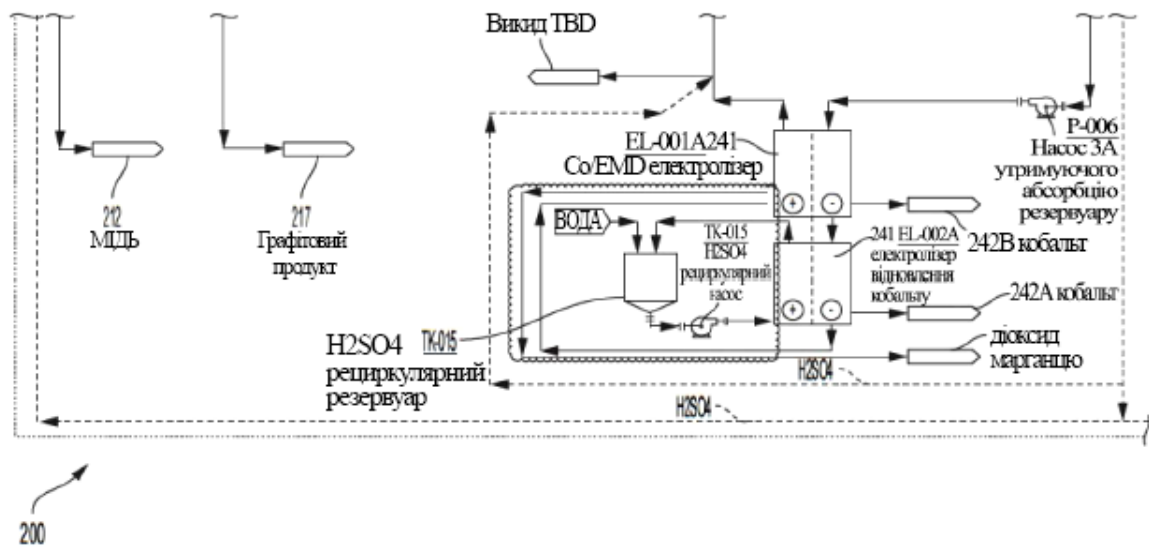
Fig. 1



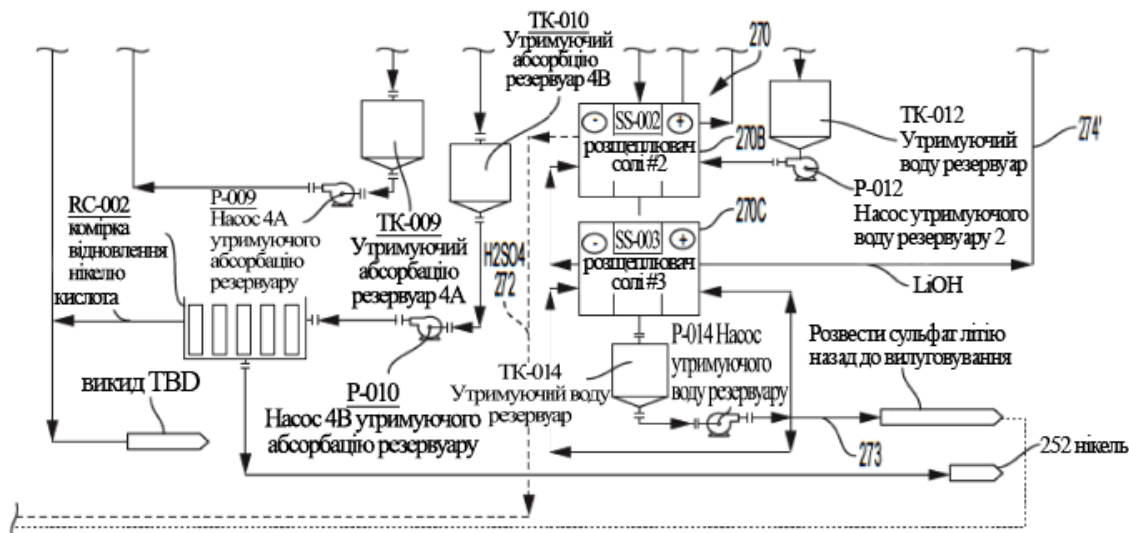
Фиг. 2



Фиг. 2 (продовження)



Фіг. 2 (продовження)



Фіг. 2 (продовження)