



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01M 10/54 (2022.02); H01M 10/0525 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021116728, 09.06.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.06.2021

Дата регистрации:
25.03.2022

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 09.06.2021

(45) Опубликовано: 25.03.2022 Бюл. № 9

Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ
ВО УФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):
Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Буньков Григорий Михайлович (RU),
Дедюхин Илья Александрович (RU),
Смышляев Денис Валерьевич (RU),
Боталов Максим Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: L., Li, Recovery of cobalt and lithium
from spent lithium ion batteries using organic
citric acid as leachant / L. Li, J. Ge, F. Wu, R.
Chen, S. Chen, B. Wu // Journal of Hazardous
Materials. - 2010. -176. - P. 288-293. US2013302226
A1, 14.11.2013. RU 2479078 C2, 10.04.2013. RU
2573650 C2, 27.01.2016. WO2020112813 A1,
04.06.2020. RU 2088002 C1, (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии и может быть использовано при создании безотходных технологий утилизации вредных веществ и охране окружающей среды. Техническим результатом является снижение затрат на осуществление способа переработки литий ионных аккумуляторов, уменьшение вредного экологического воздействия, повышение

степени извлечения лития. Технический результат достигается за счет применения экологически безопасных реагентов (вода, гидрокарбонат аммония, янтарная кислота), повторного и многократного их использования за счет простой малозатратной регенерации, селективного извлечения меди уже на подготовительных этапах. 3 ил., 3 пр.

(56) (продолжение):
20.08.1997.

RU 2 768 846 C1

RU 2 768 846 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01M 10/54 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01M 10/54 (2022.02); *H01M 10/0525* (2022.02)

(21)(22) Application: **2021116728, 09.06.2021**

(24) Effective date for property rights:
09.06.2021

Registration date:
25.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: **09.06.2021**

(45) Date of publication: **25.03.2022** Bull. № 9

Mail address:
**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, FGAOU VO
UFU, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti, Marks
T.V.**

(72) Inventor(s):

**Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenii Vladimirovich (RU),
Kirillov Sergei Vladimirovich (RU),
Bunkov Grigorii Mikhailovich (RU),
Dediukhin Ilia Aleksandrovich (RU),
Smyshliaev Denis Valerevich (RU),
Botalov Maksim Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **METHOD FOR RECYCLING LITHIUM-ION BATTERIES**

(57) Abstract:

FIELD: hydrometallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to hydrometallurgy and can be used to create waste-free technologies for the disposal of hazardous substances and environmental protection. The effect is achieved through the use of environmentally friendly reagents (water, ammonium bicarbonate, succinic acid), their repeated and repeated

use due to simple low-cost regeneration, selective extraction of copper already at the preparatory stages.

EFFECT: reducing the cost of implementing a method for processing lithium-ion batteries, reducing the harmful environmental impact, increasing the degree of lithium extraction.

1 cl, 3 dwg, 3 ex

RU 2 768 846 C1

RU 2 768 846 C1

Изобретение относится к гидрометаллургии и может быть использовано при создании безотходных технологий утилизации вредных веществ и охране окружающей среды.

Известен способ переработки литий ионных аккумуляторов (ЛИА), включающий дробление, мокрое (исходный промывной раствор) просеивание на виброситах дробленого материала с получением фракций очищенной медно-алюминиевой фольги, пластика, электродного материала и промывного раствора, где электродный материал выщелачивают раствором серной кислоты с получением графитовой фракции и продуктивного раствора, который нейтрализуют с последовательным выделением концентратов меди, гипса, никеля, кобальта, лития и сульфата натрия, а промывной раствор обрабатывают карбонатом натрия с получением концентрата лития, который присоединяют к концентрату лития, получаемому из продуктивного раствора и фильтрата (исходный промывной раствор), который повторно направляют на операцию мокрого просеивания на виброситах (18-19 page // Li Cycle Corp.: офиц. сайт. - Раздел «Investors», подраздел «Investor presentation». - URL: <https://li-cycle.com/wp-content/uploads/2021/03/Li-Cycle-Investor-Presentation-March-2021.pdf>). Преимуществом способа является комплексная переработка ЛИА с получением индивидуальных концентратов веществ - составных частей ЛИА. Недостатком способа является:

- выщелачивание электродного материала серной кислотой, что приводит к получению таких материалов как гипс и сульфат натрия, которые не используются в повторном создании ЛИА, а также часто не соответствуют санитарным нормам и могут быть признаны отходами, что потребует дополнительных расходов на их утилизацию или доведение до санитарных норм;

- выделение концентрата лития из промывного раствора с использованием карбоната натрия будет приводить к накоплению натрия в исходном промывном растворе при его повторном использовании и потребует дополнительной утилизации данного раствора;

- избирательное выделение концентратов металлов из продуктивного раствора при их совместном присутствии - сложная технологическая задача, которая потребует использования ряда дополнительных операций для разделения и очистки.

Из известных аналогов наиболее близким к заявленному изобретению по совокупности признаков и назначению является способ (L., Li, Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant / L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, B. Wu // Journal of Hazardous Materials. - 2010. - №176. - P. 288-293.) переработки ЛИА (аналог), включающий дробление, просеивание на виброситах дробленого материала с получением фракций медно-алюминиевой фольги и пластика, где медно-алюминиевую фольгу промывают раствором n-метилпирролидона с получением очищенной медно-алюминиевой фольги, промывного раствора и электродного материала, который прокаливают при 700°C, а затем выщелачивают раствором выщелачивания состава: лимонная кислота 100-300 г/дм³ и перекись водорода 1-5% при температуре 50-90°C, с получением продуктивного раствора из которого получают концентраты элементов, присутствующих в электродном материале (литий, медь, кобальт, никель, марганец). Преимуществом способа является использование органической кислоты для выщелачивания элементов из электродного материала. Лимонная кислота менее токсична чем неорганические кислоты, к ней применяются меньшие требования к сливным концентрациям т.к. она биоразлагаемая.

Недостатком способа является:

- лимонную кислоту практически невозможно регенерировать, что является причиной высоких расходов на осуществление способа;

- промывной раствор, содержащий n-метилпирролидон - токсичный органический растворитель, утилизация которого требует дополнительных технологических операций, что также является причиной высоких расходов на осуществление способа. Кроме того, при промывке часть лития может переходить из электродного материала в промывной раствор и таким образом теряться с ним, что снижает сквозную степень извлечения лития;

- избирательное выделение концентратов металлов из продуктивного раствора при их совместном присутствии сложная технологическая задача, которая потребует использования ряда дополнительных операций для разделения и очистки.

В основу изобретения положена задача, обеспечивающая разработку способа переработки литий ионных аккумуляторов, позволяющего снизить затраты на осуществление способа, уменьшить вредное экологическое воздействие при осуществлении способа, повысить степень извлечения лития.

При этом, техническим результатом заявляемого изобретения является применение экологически безопасных реагентов, повторное, многократное их использование за счет простой малозатратной регенерации, селективное извлечение части металлов уже на подготовительных операциях, повышение сквозной степени извлечения лития.

Технический результат достигается тем, что способ переработки литий ионных аккумуляторов включающий, согласно аналогу, дробление, просеивание на виброситах дробленого материала с получением фракций медно-алюминиевой фольги и пластика, где медно-алюминиевую фольгу промывают с получением очищенной медно-алюминиевой фольги, промывного раствора и электродного материала, который прокачивают, а затем выщелачивают раствором выщелачивания с получением продуктивного раствора из которого получают концентраты элементов,

присутствующих в электродном материале, отличается тем, что медно-алюминиевую фольгу промывают водой, электродный материал перед прокачиванием обрабатывают раствором гидрокарбоната аммония с концентрацией 100-200 г/дм³ с получением медьсодержащего раствора гидрокарбоната аммония и обезмеженного электродного материала, где из медьсодержащего раствора гидрокарбоната аммония извлекают медь и повторно направляют его на обработку электродного материала, обезмеженный электродный материал выщелачивают раствором выщелачивания состава: янтарная кислота, перекись водорода, а из промывного раствора извлекают литий сорбцией на сульфокатионите с получением насыщенного литием сульфокатионита и промывного раствора, который повторно направляют на промывку медно-алюминиевой фольги, а из насыщенного литием сульфокатионита литий десорбируют раствором янтарной кислоты 100-300 г/дм³ при температуре 50-90°C с получением сульфокатионита, который повторно направляют на извлечение лития из промывного раствора и янтарнокислого раствора лития, который направляют на приготовление раствора для выщелачивания обезмеженного электродного материала.

Использование воды при промывке медно-алюминиевой фольги резко снижает экологическое воздействие при осуществлении способа. Кроме того, повторное использование воды позволяет снизить затраты, а извлечение лития, который выщелачивается при промывке медно-алюминиевой фольги, позволит снизить потери лития. Т.к. литий находится в растворе в катионной форме, то использование сульфокатионита для его извлечения безальтернативно. Для десорбции лития используется раствор янтарной кислоты с концентрацией 100-300 г/дм³. Концентрации янтарной кислоты 100 г/дм³ можно добиться только при 50°C, использование раствора

янтарной кислоты 300 г/дм^3 при 90°C не приводит к заметному увеличению степени десорбции. Янтарнокислый раствор лития целесообразно направить на приготовление раствора выщелачивания. Это дополнительно, за счет оборота растворов, позволит

5
10
Использование янтарной кислоты вместо лимонной связано с возможностью её практически полной регенерации. Так при охлаждении раствора янтарной кислоты до $5\text{-}10^\circ\text{C}$ степень кристаллизации, а значит и регенерации составит не менее 80%. Остальная кислота, после извлечения всех элементов, выщелоченных в продуктивный раствор, может быть очищена отгонкой, т.к. она не разлагается при повышенных температурах в отличие от лимонной кислоты.

15
20
Предварительная обработка электродного материала перед прокаливанием раствором гидрокарбоната аммония (пищевая добавка) позволит селективно выделить медь перед дальнейшими операциями. Медь в растворах аммиачных солей образует аммиакаты, это позволяет отделить ее от остальных элементов электродного осадка, при этом при концентрации гидрокарбоната аммония менее 100 г/дм^3 степень извлечения меди незначительная, концентрацией гидрокарбоната аммония более 200 г/дм^3 ограничивается его растворимостью в воде при нормальных условиях. После извлечения меди из раствора гидрокарбоната аммония, он может быть повторно использован для

25
30
Осуществление заявляемого способа подтверждается следующими примерами.

Сущность изобретения поясняется фигурами, на которых изображено:

- 25 - фиг. 1 - таблица, показывающая влияние степени извлечения лития в промывной раствор, сорбции и десорбции лития, отмывки электродного материала в зависимости от параметров проведения процесса десорбции и типа промывного раствора;
- фиг. 2 - таблица, показывающая зависимость концентрации гидрокарбоната аммония в растворе, используемом для извлечения меди из электродного материала;
- фиг. 3 - таблица, показывающая использование янтарной кислоты в растворе выщелачивания на степень извлечения элементов электродного материала.

30
Осуществление заявляемого способа подтверждается следующими примерами.

Пример 1.

35
40
45
Партию литий-ионных аккумуляторов измельчали последовательно, сначала в шредере, затем в ножевой мельнице. После просеивания и разделения дробленого материала получили два продукта: пластик (корпуса, изоляторы) и медно-алюминиевую фольгу (медный анод с нанесенным на него графитом и алюминиевый катод с нанесенным на него комплексным оксидом). Медно-алюминиевую фольгу поделили на две части. Одну часть промыли водой с получением трех продуктов: очищенной медно-алюминиевой фольги, промывного раствора и электродного материала (анодный графит и катодный комплексный оксид). Промывной раствор привели в контакт с определенным объемом сульфокатионита. Далее насыщенный литием сульфокатионит отделили от промывного раствора, разделили на равные части и привели их в контакт с растворами янтарной кислоты разной концентрации и разной температуры, с получением янтарнокислого раствора лития. Вторую часть медно-алюминиевой фольги промыли n-метилпирролидоном и так же провели повторили вышеописанные операции. По результатам анализа промывного раствора до и после извлечения лития, янтарнокислого раствора после десорбции лития, а также по изменению массы медно-алюминиевой фольги и очищенной медно-алюминиевой фольги определили степень извлечения лития в промывной раствор, степень сорбции и десорбции лития и степень

отмывки электродного материала.

Из данных, представленных в таблице 1 видно, что при использовании в качестве раствора промывки n-метилпирролидона, сорбции лития из него сульфокатионитом практически не происходит, а значит весь литий в перешедший в такой промывной раствор будет потерян. В предложенном интервале концентраций янтарной кислоты и температуры десорбция лития происходит практически нацело. Дальнейшее увеличение параметров по концентрации янтарной кислоты и повышению температуры не целесообразно.

Пример 2.

Партию литий-ионных аккумуляторов измельчали последовательно сначала в шредере, затем в ножевой мельнице. После просеивания и разделения дробленого материала получили два продукта: пластик (корпуса, изоляторы) и медно-алюминиевую фольгу (медный анод с нанесенным на него графитом и алюминиевый катод с нанесенным на него комплексным оксидом). Медно-алюминиевую фольгу промыли в воде с получением трех продуктов: очищенной медно-алюминиевой фольги, промывного раствора и электродного материала (анодный графит и катодный комплексный оксид). Электродный материал разделили на части и каждую часть обработали раствором гидрокарбоната аммония с концентрацией 100-200 г/дм³. По результатам анализа определили степень извлечения меди.

Из данных, представленных в таблице 2 видно, что при использовании раствора гидрокарбоната аммония с концентрацией 100-200 г/дм³ позволяет извлекать медь из электродного материала более чем на 90%. При меньших концентрациях гидрокарбоната аммония степень извлечения меди резко падает.

Пример 3.

Партию литий-ионных аккумуляторов измельчали последовательно сначала в шредере, затем в ножевой мельнице. После просеивания и разделения получившейся массы получили два продукта: пластик (корпуса, изоляторы) и медно-алюминиевую фольгу (медный анод с нанесенным на него графитом и алюминиевый катод с нанесенным на него комплексным оксидом). Медно-алюминиевую фольгу промыли в воде с получением трех продуктов: очищенной медно-алюминиевой фольги, промывного раствора и электродного материала (анодный графит и катодный комплексный оксид). Электродный материал обработали раствором гидрокарбоната аммония с концентрацией 150 г/дм³, прокалили при 700°C и привели в контакт (выщелачивание) с раствором янтарной кислоты 200 г/дм³ и перекиси водорода 4% при температуре 90°C. По результатам анализа продуктивного раствора рассчитали степень выщелачивания элементов электродного материала.

Из данных, представленных в таблице 3 видно, что использование янтарной кислоты в растворе выщелачивания позволяет извлекать целевые элементы из электродного материала более чем на 90%.

(57) Формула изобретения

Способ переработки литий ионных аккумуляторов, включающий дробление, просеивание на виброситах дробленого материала с получением фракций медно-алюминиевой фольги и пластика, где медно-алюминиевую фольгу промывают с получением очищенной медно-алюминиевой фольги, промывного раствора и электродного материала, который прокаливают и выщелачивают раствором выщелачивания с получением продуктивного раствора, из которого получают

концентраты элементов, присутствующих в электродном материале, отличающийся тем, что медно-алюминиевую фольгу промывают водой, электродный материал перед прокаливанием обрабатывают раствором гидрокарбоната аммония с концентрацией 100-200 г/дм³ с получением медьсодержащего раствора гидрокарбоната аммония и обезмеженного электродного материала, где из медьсодержащего раствора гидрокарбоната аммония извлекают медь и повторно направляют его на обработку электродного материала, а обезмеженный электродный материал выщелачивают раствором выщелачивания, состоящего из янтарной кислоты и перекиси водорода, из промывного раствора извлекают литий сорбцией на сульфокатионите с получением насыщенного литием сульфокатионита и промывного раствора, который повторно направляют на промывку медно-алюминиевой фольги, а из насыщенного литием сульфокатионита литий десорбируют раствором янтарной кислоты 100-300 г/дм³ при температуре 50-90°C с получением сульфокатионита, который повторно направляют на извлечение лития из промывного раствора и янтарнокислого раствора лития, который направляют на приготовление раствора выщелачивания.

20

25

30

35

40

45

Параметр проведения операции десорбции (концентрация г/дм ³ : °С	Степень извлечения лития в промывной раствор, %	Степень сорбции лития, %	Степень десорбции лития, %	Степень отмывки электродного материала, %
Промывка водой				
100:50	5,7	97,8	96	94,6
100:90			94	
300:50			95	
300:90			97	
400:50			95	
400:90			98	
Промывка n-метилпирролидоном				
300:50	4,9	0,2	94	97,3

Фиг. 1

Концентрация аммония, г/дм ³	Степень извлечения меди, %
50	46
100	92
200	97

Фиг. 2

Элемент	Литий	Кобальт	Никель	Марганец
Степень выщелачивания, %	99,4	97,8	99,7	99,1

Фиг. 3