



(21)申請案號：111118069

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl. : C22B26/12 (2006.01)

C22B7/04 (2006.01)

C22B9/10 (2006.01)

C22B23/02 (2006.01)

H01M10/54 (2006.01)

(30)優先權：2021/05/26 歐洲專利局

21176046.7

(71)申請人：比利時商烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：八木 良平 YAGI, RYOHEI (JP) ; 休尼斯 萊納特 SCHEUNIS, LENNART (BE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2016/141875A1

審查人員：岑啟薇

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

鋰離子電池或其廢棄物之鎳和鈷的回收

(57)摘要

本發明係有關高溫冶金學領域，揭露適合於從鋰離子電池或其廢棄物回收 Ni 和 Co 之方法與熔渣。

熔渣組成係根據下列而界定：

 $10\% < \text{MnO} < 40\%$  ;

 $(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3$  ;

 $\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\%$  ;

 $(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \leq 2.0$  ;

 $\text{Li}_2\text{O} \leq 1\%$  ; 及

 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%$  。

此組成特別經調整以限制或避免襯有含氧化鎂耐火磚之爐的腐蝕。

The present invention lies in the field of pyrometallurgy and discloses a process and a slag suitable for the recovery of Ni and Co from Li-ion batteries or their waste.

The slag composition is defined according to:

 $10\% < \text{MnO} < 40\%$ ;

 $(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3$ ;

 $\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\%$ ;

 $(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \leq 2.0$ ;

 $\text{Li}_2\text{O} \leq 1\%$ ; and,

 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%$ .

# I858333

**TW I858333 B**

This composition is particularly adapted to limit or avoid the corrosion of furnaces lined with magnesia-bearing refractory bricks.



I858333

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

鋰離子電池或其廢棄物之鎳和鈷的回收

## 【英文發明名稱】

RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LI-ION BATTERIES  
OR THEIR WASTE

## 【中文】

本發明係有關高溫冶金學領域，揭露適合於從鋰離子電池或其廢棄物回收Ni和Co之方法與熔渣。

熔渣組成係根據下列而界定：

$10\% < \text{MnO} < 40\%$ ；

$(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3$ ；

$\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\%$ ；

$(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2.0$ ；

$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\%$ ；及

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%$ 。

此組成特別經調整以限制或避免襯有含氧化鎂耐火磚之爐的腐蝕。

## 【 英文 】

The present invention lies in the field of pyrometallurgy and discloses a process and a slag suitable for the recovery of Ni and Co from Li-ion batteries or their waste.

The slag composition is defined according to:

$10\% < \text{MnO} < 40\%$ ;

$(\text{CaO} + 1.5 \cdot \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3$ ;

$\text{CaO} + 0.8 \cdot \text{MnO} + 0.8 \cdot \text{Li}_2\text{O} < 60\%$ ;

$(\text{CaO} + 2 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0.4 \cdot \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2.0$ ;

$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\%$ ; and,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\%$ .

This composition is particularly adapted to limit or avoid the corrosion of furnaces lined with magnesia-bearing refractory bricks.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

鋰離子電池或其廢棄物之鎳和鈷的回收

### 【英文發明名稱】

RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LI-ION BATTERIES  
OR THEIR WASTE

### 【技術領域】

本發明係有關高溫冶金學領域及更特別地關於適合於從鋰離子電池或其廢棄物回收Ni和Co。

### 【先前技術】

近年來，電動載具顯現史無前例的成長，特別是受到歐洲與中國之旨在逐步降低車隊的CO<sub>2</sub>足跡及限制城市中的空氣污染之新的立法的推動。預期這成長在未來數十年間將繼續。電動載具之採用大大地取決於用於儲存電能的電池之性能。為了在保持花費於控制下同時獲得最高能量密度，目前可充電鋰離子電池是較佳選擇。許多這些電池中含有基於過渡金屬Ni、Mn與Co之陰極，因此亦稱NMC電池。隨著電動汽車市場的成長，預期對這些金屬之需求顯著地增加。

對Ni與Co之需求甚至可能超越全世界的產能。Co是特別至關重要的，因為其在今日僅為Ni與Cu產業產生之副

產物。鎳市場顯著地大於鈷市場。大多數Ni用於生產不鏽鋼，其中Ni純度不太重要。然而，高純度Ni與高純度Co金屬或化合物已經供應不足。鑒於上述情況，從廢鋰離子電池或其廢棄物回收Ni與Co因此是一個有吸引力的方案。

有一些回收鋰離子電池的已知方法，其中鎳、鈷與銅氧化物被還原成金屬並在高溫下在合金相中濃縮。

WO2017121663描述在工業方法中產生之熔渣組成物，並揭露MnO在熔渣黏度與鈷回收上的效應。該案中描述之主要熔渣組分是CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、及MnO (MnO<sub>2</sub>)。在那些熔渣中所揭露之MnO濃度是非常低的且上述教示係限制在熔渣中的MnO量。Elwert等人(Phase composition of high lithium slags from the recycling of lithium-ion batteries: World of Metallurgy-ERZMETALL, vol. 65 (3), 2012, pp. 163-171)分析三種不同熔渣的相組成，目的是開發用於鋰回收之可能熔渣精選法。Hu等人(Recovery of Co, Ni, Mn, and Li from Li-ion batteries by smelting reduction-Part II: A pilot-scale demonstration: Journal of Power Sources, vol. 483, 2021, 229089)提出鋰離子電池之再利用方法，其藉由在高於1500°C的溫度下用助熔劑熔煉鋰離子電池，產生熔渣及含Ni、Co、與Mn之合金。Elwert與Hu都描述具有遠遠低於10%的MnO濃度之熔渣組成物。

另一方面，近來鋰離子電池典型上含有數量不斷增加的Mn。這使得具有少量Mn之熔渣的形成更困難，因為這

將需要加入大量助熔劑來稀釋 Mn，或者為這樣的方法選擇更還原之條件以將更多 Mn 送到合金相而非送到熔渣相。前者選項使助熔劑之消耗及所得熔渣的總量增加，而後者選項使合金之任何後續的濕法冶金處理的複雜度增加(由於其 Mn 含量更高)。兩個選項都將顯著地降低方法之經濟效益。

WO12140951、WO13080266與WO20013294提出方法以再利用鋰離子電池廢料以回收Ni與Co，同時將雜質(例如Fe與P)固定於熔渣相中。儘管表示Mn會是所得熔渣之主要組分，但是未指明在這樣的熔渣中之MnO的較佳範圍或特定效應。此外，WO12140951與WO13080266之焦點是在低熔點富含Fe熔渣上。

Vest等人(Friedrich Slag design for lithium recovery from spent batteries: Int. Work. Met. Interact., vol. 9 (93), 2010, pp. 93-106.)描述富含MnO熔渣之理論計算。Witkowski等人(Speciation of Manganese in a Synthetic Recycling Slag Relevant for Lithium Recycling from Lithium-Ion Batteries: Metals, vol. 11(2), 2021, p. 188.)分析來自再利用鋰離子電池的不同含Li熔渣之相組成。

CN103924088與EP3269832描述用於廢電池之熔池熔煉法，其產生含Co與/或Ni合金及富含SiO<sub>2</sub>與MnO熔渣。

上述先前技術都沒有教示根據本發明之熔渣組成物。

即使當揭露具有相對更高的MnO含量之熔渣時，上述文件全都未教示本發明方法條件，且對於在爐壁上的所得

富含  $\text{MnO}$  熔渣組成物之任何效應均完全未提及。典型上，爐壁是用耐火磚製成。這樣的磚之主要組成是氧化鎂。例子是氧化鎂磚(氧化鎂含量通常是高於 90%)或鎂鉻磚(氧化鎂含量通常是 50 至 70%)。據觀察，在爐操作期間常見熔渣使氧化鎂從爐壁溶出，導致爐壁隨時間而磨損或腐蝕。這是一個反覆出現的問題，其導致高維護成本，因為需要關閉爐及需要定期置換耐火磚。此問題在更高操作溫度(例如高於  $1550^{\circ}\text{C}$ )下甚至更加明顯。

### 【發明內容】

因此，本發明之目的係提供從鋰離子電池回收  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  之方法，其同時使爐的壽命增加，方法是採用專用的富含  $\text{MnO}$  與  $\text{Li}_2\text{O}$  熔渣系統操作以使含氧化鎂耐火磚在操作期間較不被腐蝕之方式。所達到之磨損降低出色地導致本發明方法的整體經濟效益。

根據第一實施方式，從鋰離子電池或其廢棄物回收  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  之方法包含下列步驟：

- 提供襯有含氧化鎂耐火磚之爐；
- 提供包含造渣劑、與鋰離子電池或其廢棄物的進料；及
- 在還原條件下熔煉該進料，以獲得含有大部分  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  之合金、及熔渣；

其中該熔渣具有根據下列的質量百分比組成：

$$10\% < \text{MnO} < 40\% ;$$

$$(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3 ;$$

$$\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\% ;$$

$$(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2.0 ;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\% ; \text{ 及}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\% .$$

「造渣劑」是指：例如  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SiO}_2$  中的一或多者。其他造渣劑(發明所屬技術領域中具有通常知識者眾所周知的)也可能存在。因而造渣化合物可以原樣被加入，或其可由存在於進料中的易氧化金屬(例如鋁)當場獲得。

「鋰離子電池或其廢棄物」是例如指：新或廢棄的鋰離子電池、能量耗盡或壽命結束的電池、製造或電池的廢料、電極材料或預處理過的電池材料(例如在切碎或分選後)，包括所謂「黑色物質」。然而，這些應當仍然含有可觀數量的  $\text{Co}$  與 / 或  $\text{Ni}$ 。

「大部分」元素或化合物是指：多於 50 重量%的對應量存在於進料中。其也可能包括具有選自 55%、60%、65%、70% 與 75% 的下限值，及選自 80%、85%、90%、95% 與 100% 的上限值的範圍。

在熔渣中之  $\text{MnO}$  之含量在本發明中具有關鍵作用。要看到抑制  $\text{MgO}$  從含氧化鎂耐火磚溶出進入熔渣中的效應需要在該熔渣中有至少約 10%。較佳為具有至少 15%  $\text{MnO}$ 。此外，在相對少量的熔渣中最好有 10 至 40% 之  $\text{MnO}$  含量，

因為熔渣體積減少幫助抑制  $\text{MgO}$  溶解。另一方面，加入更多助熔劑，因而增加熔渣之總體積及稀釋  $\text{MnO}$  百分率，使得  $\text{MgO}$  從耐火磚溶出之量增加，因此有負面影響。

而且，在熔渣中之  $\text{MnO}$  之上限很重要，因為其有助於使熔渣的熔化溫度保持夠低。根據本發明之含至多 40%  $\text{MnO}$  的熔渣在低於  $1500^\circ\text{C}$  熔化。更低的溫度合併  $\text{MnO}$  量有益於抑制  $\text{MgO}$  從含氧化鎂耐火磚溶出。超出 40% 之  $\text{MnO}$  量使熔渣的熔點增加至高於  $1500^\circ\text{C}$ ，尤其是當熔渣也含有相對大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (例如高於 50%) 時，因此是較不佳的。

根據另一實施方式，在熔渣中之  $\text{MnO}$  的含量是 30% 或更少。將在熔渣中之  $\text{Mn}$  之百分率標準化為「 $\text{MnO}$  百分率」。然而，在這樣的熔渣中， $\text{Mn}$  之精確氧化態不總是能明確界定。因此，錳氧化物(「 $\text{MnO}$ 」)也可能代表單一物種  $\text{MnO}$  與二氧化錳  $\text{MnO}_2$  之混合物。然而，單一物種  $\text{MnO}$  的份額被假定為遠高於 95%，特別是在所選擇之還原反應條件下。

$\text{MnO}$  典型上為綠色，而  $\text{MnO}_2$  典型上為黑棕色或黑灰色，導致其名稱「錳黑」。只有在單一物種的含量夠高的情況下，才可以看見綠色。

根據另一實施方式，在熔渣中之  $\text{CaO}$  的含量是 15% 或更多，較佳為 20% 或更多。

根據另一實施方式，在熔渣中之  $\text{CaO}$  的含量是 50% 或更少，較佳為 30% 或更少。

至少 15%  $\text{CaO}$  使熔渣保持足夠的流動性並確保其可以

容易地處理。較佳為更高量的 CaO (例如 20%或更多)，因為 CaO有助於抑制 Mg從含氧化鎂耐火磚溶出，因為 Ca與 Mg在熔渣中共用相似的化學位置。採用 30% CaO之較佳的上限操作該方法有助於使熔渣之熔化溫度保持在低於 1600 °C。太高量的 CaO (例如高於 50%)使熔渣之熔化溫度顯著地增加，因此應當避免。

進一步觀察到，除了 MnO與 CaO之外，Li<sub>2</sub>O也抑制 Mg從含氧化鎂耐火磚溶出，然而增加 SiO<sub>2</sub>的量則有負效應。這反映在方程式  $(CaO + 2*Li_2O + 0.4*MnO) / SiO_2 \geq 2.0$ 。當再利用鋰離子電池時，預期在該熔渣中 Li<sub>2</sub>O的量是顯著的。

根據另一實施方式，在熔渣中之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量是 <50%，較佳為 <40%，因為太高的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量使熔渣之熔點增加。

根據另一實施方式，在熔渣中之 Fe的含量是 25%或更少，較佳為 10%或更少。

根據另一實施方式，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、Li<sub>2</sub>O、MnO、FeO與 MgO總和是 90%或更多，較佳為 95%或更多。

根據另一實施方式， $(CaO + 2*Li_2O + 0.4*MnO) / (SiO_2 + 0.2*Al_2O_3)$ 是 >1.5。

熔渣組成與操作溫度對本發明中所述之方法而言是至關重要的考量。本發明達到了在保護爐壁的化合物(例如 MnO、CaO、Li<sub>2</sub>O)與對爐壁產生負面影響但同時是不可避免(例如來自進料中的 Al之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)抑或是必須(例如使熔渣

的熔點降低所需之  $\text{SiO}_2$ ) 的化合物之間的平衡。此外，熔渣組成域允許在所欲操作溫度下熔渣有適合的流動性及熔渣有最小的過熱。較佳為溫度盡量低，然而仍然保持在高於合金的熔點。

這平衡反映在所顯示之方法條件及熔渣本身的組成。

根據另一實施方式，熔煉進料的步驟是在至少  $1400^\circ\text{C}$  以確保冶金爐料之完全熔融且在比熔渣之液相點高至多  $300^\circ\text{C}$  (較佳為比熔渣之液相點高至多  $100^\circ\text{C}$ ) 的溫度下進行。該較佳的下限可避免所產生的合金與熔渣的部分固化。該較佳的上限可避免熔渣過熱。更高的溫度促進  $\text{Mg}$  從含氧化鎂耐火磚溶出。因此，更低的溫度通常為較佳以降低磨損及節省能量。使熔渣過熱對含氧化鎂耐火磚被熔渣溶解有負面影響。

上述之在熔渣中之  $\text{CaO}$  與  $\text{Li}_2\text{O}$  對  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比率有助於使熔渣的熔點保持夠低，較佳為低於  $1700^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $1650^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $1600^\circ\text{C}$ ，且最佳為低於  $1550^\circ\text{C}$ 。

儘管對含氧化鎂耐火磚之壽命有益，但限制在熔渣中之  $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$  與  $\text{Li}_2\text{O}$  的合併量是同樣有關的，因為當  $\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O}$  超出 60% 時，熔渣的熔點會變得太高。

根據另一實施方式，熔煉步驟包含下列另外的步驟：

- 取樣熔渣；
- 冷卻熔渣樣本並評估其顏色；及
- 如果熔渣樣本是綠色，終止該熔煉步驟；或者

- 如果熔渣樣本不是綠色，在調整  $pO_2$  水平以達到更還原的條件之後進行該熔煉步驟，其中  $pO_2$  表示氧分壓。

「取樣熔渣」是指：取少量熔渣樣本並評估其顏色，同時方法仍在所選擇的條件下繼續進行。

顏色之評估可以容易地目視進行。和熔渣的化學分析相比，監測顏色之改變提供快速且有效率的表明該熔渣含有某個最小百分率之  $MnO$ 。如下文更詳細地描述，進一步觀察到，熔渣之綠色也表明進料中含有的大部分  $Co$  被還原，反映為合金。在不受到理論之束縛下，確實相信顏色變成綠色起因於  $MnO_2$  還原成  $MnO$ ，還有起因於例如  $Ni$  與  $Co$  的典型上深色氧化物的還原。

目視檢查是知道是否應當調整、優化與/或終止方法條件的一個快速且容易的方法，其可以節省時間與操作成本。因此，顏色檢查是冶金操作之進行的可靠指標。

在本上下文，「綠色」被界定為具有根據 ASTM D1535-14 (2018) 標準的在下列範圍內的色相、明度、與色度的顏色：

- 色相：從 5GY 至 5BG；
- 明度： $\geq 3$ ；及
- 色度： $\geq 3$ 。

綠色的例子顯示於 2009 年 Munsell Color 製作之「Geological Rock-Color Chart with Genuine Munsell Color Chips」。

選擇操作條件以將大部分  $Mn$  氧化成熔渣及將大部分

Co與Ni還原成合金。較佳地，在合金中收集到>90%的Co與Ni，更佳為>95%，且最佳為>98%，以使此方法最具經濟效益。本方法之 $pO_2$ 水平容易調整以達到這些有利的產率。

根據另一實施方式，將 $pO_2$ 水平調整為 $10^{-7} > pO_2 > 10^{-12}$ ，較佳為 $pO_2 < 10^{-8}$ ，更佳為 $pO_2 < 10^{-8.5}$ ，且最佳為 $pO_2 < 10^{-9}$ 。 $10^{-8}$ 、 $10^{-8.5}$ 與 $10^{-9}$ 的較佳 $pO_2$ 水平，及 $10^{-12}$ 之限值從而代表與 $10^{-7}$ 的 $pO_2$ 水平相比之更還原的條件。

根據另一實施方式，熔渣的顏色是綠色。在還原條件下熔煉進料期間，隨著程序進行，該熔渣的顏色典型上從黑灰色或黑棕色變成綠色。

根據另一實施方式，該爐是電爐。如果希望或需要更高的操作溫度，使用電爐或電弧爐(EAF)允許更具彈性。另一優點是允許從離峰電價，或由對生態環境友善之綠能源(例如地方風力發電場)產生的電獲利。

根據另一實施方式，含鋰冶金熔渣包含根據下列的質量百分比組成：

$$10\% < MnO < 40\% ;$$

$$(CaO + 1.5 * Li_2O) / Al_2O_3 > 0.3 ;$$

$$CaO + 0.8 * MnO + 0.8 * Li_2O < 60\% ;$$

$$(CaO + 2 * Li_2O + 0.4 * MnO) / SiO_2 \geq 2.0 ;$$

$$Li_2O \geq 1\% ; \text{ 及}$$

$$Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Li_2O + MnO + FeO + MgO > 85\% .$$

根據另一實施方式，該含鋰冶金熔渣為綠色。

根據另一實施方式，在該含鋰冶金熔渣中之  $\text{MnO}$  的含量是 30% 或更少。

根據另一實施方式，在該含鋰冶金熔渣中之  $\text{CaO}$  的含量是 15% 或更多，較佳為 20% 或更多。

根據另一實施方式，在該含鋰冶金熔渣中之  $\text{CaO}$  的含量是 50% 或更少，較佳為 30% 或更少。

根據另一實施方式，在該含鋰冶金熔渣中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量是 50% 或更少，較佳為 40% 或更少。

根據另一實施方式，在該含鋰冶金熔渣中之  $\text{Fe}$  的含量是 25% 或更少，較佳為 10% 或更少。在含多於 10%  $\text{FeO}$  (各別含甚至多於 20%  $\text{FeO}$ ) 之富含  $\text{FeO}$  熔渣中， $\text{CoO}$  不能被還原為金屬  $\text{Co}$ ，也不能將相對大量的金屬  $\text{Fe}$  轉移至合金相。這使所得合金之任何濕法冶金後續處理的成本顯著地增加，因此這是非所欲的。

根據另一實施方式，在高溫冶金再利用方法中將該含鋰冶金熔渣用作為造渣劑。所得冶金熔渣含有  $\text{CaO}$  與  $\text{SiO}_2$ ，因此可以在新的操作中用作為造渣劑。

根據另一實施方式，在根據第一實施方式之方法中將該含鋰冶金熔渣用作為造渣劑，以部分地或完全地置換在提供包含造渣劑的進料之步驟中的造渣劑。

將所產生之冶金熔渣再利用於新操作中允許在選擇操作條件(例如方法的  $p\text{O}_2$  水平)時有更大的彈性。例如，當使用更氧化之條件以將更多  $\text{Co}$  與 / 或  $\text{Ni}$  送到熔渣時，這些

有價金屬不會損失，而是會在新操作週期中被回收，或者可使用更還原的條件以回收更多 Co 與 / 或 Ni。

當將此冶金熔渣再利用作為新方法中的造渣劑或者作為同一方法之起始熔渣時，應當考慮到進入的電池或其廢棄物可能含有額外量之化合物(例如 Al、Mn 或 Li)，這些化合物在氧化後最後將成為熔渣。因此，在熔渣中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$  或  $\text{Li}_2\text{O}$  個別的量將增加。儘管  $\text{Li}_2\text{O}$  之量被認為是較不重要的，但是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{MnO}$  之量對熔化溫度有更直接的影響。在另一實施方式中， $\text{MnO}$  之較佳上限是 30%，以為來自新進料之新加入的  $\text{MnO}$  留有餘量 (margin)。

由於新加入的化合物，根據本發明之冶金熔渣只能再利用於數目有限的循環。為了決定熔渣是否能持續再利用，應當分析熔渣組成並和本發明中所述之組成規格比較。排出並再利用至少部分的冶金熔渣，用新造渣劑稀釋，可作為可實行的長期選項。

如上所述，根據本發明之熔渣有助於顯著地抑制  $\text{MgO}$  從耐火磚溶出。然而，其不能被完全避免。當再利用熔渣時，這導致另一個正面副作用。從耐火磚溶出的  $\text{MgO}$  (由在先前熔煉法期間  $\text{MgO}$  少量溶解導致) 累積在熔渣中，並且這有抑制(與  $\text{MnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  與  $\text{CaO}$  一起)耐火磚的進一步腐蝕之傾向。這使所得熔渣的再利用特別地有吸引力。

## 【實施方式】

下列實施例被提供以進一步說明本發明之實施方式。

### 實施例 1

當使用幾種不同熔渣組成物時，測量 MgO 從含氧化鎂坩堝壁溶出。分別將鋰離子電池或其廢棄物中含有的各種化合物、其氧化物(例如 FeO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O 與 MnO)和作為助熔劑之 CaO 與 SiO<sub>2</sub> 一起在 1L MgO 坩堝中熔化。所加入的氧化物總重是 1000 g。選擇 FeO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、與 MnO 之比率以代表現有鋰離子電池的典型組成。

使用感應電爐在 150°C /h 的加熱速率下逐漸地加熱坩堝。當熔渣完全熔融時，將坩堝保持在 1400、1450、或 1500°C 的溫度。在加熱 2 h 後，從坩堝中取出熔融熔渣，並用水淬冷。表 1 列出在本實施例中所得熔渣之組成。

表1：所得熔渣之組成

熔渣	溫度 °C	組成(%)							條件 (CaO + 2*Li <sub>2</sub> O + 0.4*MnO) /SiO <sub>2</sub>
		SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Li <sub>2</sub> O	MgO	MnO	
1-1	1450	15.8	3.6	20.5	34.2	1.0	<b>2.5</b>	22.3	2.8
1-2	1450	19.7	1.6	18.7	19.7	2.9	<b>2.3</b>	35.3	2.0
1-3	1400	17.7	0.0	19.6	47.1	1.0	<b>1.9</b>	12.7	3.1
1-4	1400	23.8	0.0	19.8	24.7	19.8	<b>1.1</b>	10.8	2.9
1-5	1500	19.2	1.9	16.3	21.1	19.2	<b>0.9</b>	18.2	3.5
1-6	1500	18.6	0.9	8.8	10.6	29.4	<b>1.4</b>	28.4	4.3
1-7	1500	9.2	2.7	11.9	1.8	33.0	<b>3.9</b>	32.7	8.8

在上述熔渣中 MgO 濃度是相對低的(從 0.9% 至 3.9%)。這結果表明在所選擇的條件下 MgO 從坩堝壁溶出被良好地抑制。

採用沒有 Ni、Co 或 Cu 之熔渣組成物進行實驗，因為在最終熔渣中之這些金屬的量通常非常低，因此基本上不影響熔渣性質。

## 比較的實施例 2

當使用不同熔渣組成物時，測量 MgO 從含氧化鎂坩堝壁溶出。分別將鋰離子電池或其廢棄物中含有的各種化合物、其氧化物(例如 FeO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、與 MnO)和作為助熔劑之 CaO 與 SiO<sub>2</sub> 一起在 1L MgO 坩堝中熔化。所加入的氧化物總重是 1000 g。

使用感應電爐在 150°C/h 的加熱速率下逐漸地加熱坩堝。當熔渣完全熔融時，將坩堝保持在 1400 或 1450°C 的溫度下達 2 h。在加熱 2 h 後，從坩堝中取出熔融熔渣，並用水淬冷。表 2 列出在本實施例中所得熔渣之組成。

表 2：所得熔渣之組成

熔渣	溫度 °C	組成(%)							條件 (CaO + 2*Li <sub>2</sub> O + 0.4*MnO) /SiO <sub>2</sub>
		SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Li <sub>2</sub> O	MgO	MnO	
2-1	1450	31.0	3.4	20.3	11.5	0.9	<b>11.6</b>	21.3	<b>0.7</b>
2-2	1450	27.1	1.3	16.1	9.3	2.5	<b>13.2</b>	30.4	<b>1.0</b>
2-3	1400	32.0	0.0	18.2	32.0	0.0	<b>8.7</b>	9.1	<b>1.1</b>

與在實施例 1 中使用之熔渣 1-1 至 1-3 相比，此例中將熔渣中之 SiO<sub>2</sub> 含量調整得更高，而將 CaO、Li<sub>2</sub>O 與 / 或 MnO 含量調整得更低。在上述熔渣中之測得的 MgO 濃度是相對高的(從 8.7% 至 13.2%)，這表明相對大量的 MgO 從坩堝溶出進入各熔渣中。

如同實施例 1，該熔渣不含 Ni、Co 或 Cu。

### 實施例 1 與 2 之討論

實施例 1 中所得之熔渣含有比比較的實施例 2 中所得之熔渣更少的 MgO。在實施例 1 之條件下觀測到 MgO 坩堝沒有可以看見的降解，而在實施例 2 之條件下坩堝壁變得更薄。含相對低濃度的 SiO<sub>2</sub> 與相對高合併濃度的 Li<sub>2</sub>O、CaO、與 / 或 MnO 之熔渣抑制 MgO 溶出，如實施例 1 中表明。更具體地說，當比率  $(CaO + 2 Li_2O + 0.4 MnO) / SiO_2$  是 2 或更高時，有效率地抑制 MgO 溶入熔渣中。

### 實施例 3

將 500 kg 能量耗盡的可充電鋰離子電池進料至具有 1 m 直徑、新襯有 200 mm 鉻鎂耐火磚的爐。將 80 kg 石灰石與 20 kg 砂和鋰離子電池一起加入。保持 1450 至 1500 °C 的浴溫，這適合於使熔渣與合金保持著容易出渣及處理之足夠流動性。使用浸沒式 O<sub>2</sub> 注入法藉由電池中的 Al 與 C 之氧化而供應熱。選擇注入率以保證強還原條件，即 10<sup>-9</sup> 的 pO<sub>2</sub>。在爐中加入天然氣以補償熱損失。在加熱 1 h 之後，藉由出渣使所產生的合金與熔渣分離。表 3 顯示本例方法之輸入相與輸出相的分析。

表3：本例方法之輸入相與輸出相

輸入	質量 (kg)	組成(%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Li (Li <sub>2</sub> O)	Mn (MnO)	C	MgO
電池	500	26.3	7.0	12.3	3.5	-	-	5.0	2.0	7.0	15	-
石灰石	80	-	-	-	-	4.8	53.3	-	-	-	11.4	-
矽石	20	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
輸出												
合金	243	54.3	14.1	25.0	5.5	-	-	-	-	1.1	-	-
熔渣 3	189	0.2	0.5	0.6	2.5	12.7	22.8	(25.1)	(11.4)	(22.0)	-	1.2

在處理電池期間，觀測到含氧化鎂耐火磚沒有可以看見的降解。在所得熔渣中之MgO的濃度為僅1.2%，相當於從耐火磚損失2.3 kg MgO，這被認為是低的。比率(CaO + 2 Li<sub>2</sub>O + 0.4 MnO) / SiO<sub>2</sub>為4.3。因此，這熔渣有效率地抑制了爐壁的磨損。

#### 比較的實施例 4

將500 kg能量耗盡的可充電鋰離子電池進料至具有1 m直徑、新襯有200 mm鎂耐火磚的爐。將50 kg石灰石與50 kg矽石和鋰離子電池一起加入。保持1450至1500°C的浴溫，這適合於使熔渣與合金保持著容易出渣及處理之足夠流動性。使用浸沒式O<sub>2</sub>注入法藉由電池中的Al與C之氧化而供應熱。選擇注入率以保證強還原條件，即10<sup>-9</sup>的pO<sub>2</sub>。在爐中加入天然氣以補償熱損失。在加熱1 h之後，藉由出渣使所產生的合金與熔渣分離。表4顯示本例方法之輸入相與輸出相的分析。

表4：本例方法之輸入相與輸出相

輸入	質量 (kg)	組成(%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Li (Li <sub>2</sub> O)	Mn (MnO)	C	MgO
電池	500	26.3	7.0	12.3	3.5	-	-	5.0	2.0	7.0	15	-
石灰石	50	-	-	-	-	4.8	53.3	-	-	-	11.4	-
矽石	50	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
輸出												
合金	241	54.6	14.1	25.2	5.5	-	-	-	-	0.6	-	-
熔渣 4	220	0.1	0.4	0.5	2.1	23.7	12.3	(21.5)	(9.8)	(19.7)	-	9.0

在所得熔渣中之 MgO 的濃度為 9.0%，相當於從耐火磚損失 19.8 kg MgO，因此爐壁顯著磨損。比率  $(CaO + 2Li_2O + 0.4 MnO) / SiO_2$  為 1.7。

### 實施例 5

將 500 kg 能量耗盡的可充電鋰離子電池進料至具有 1 m 直徑、新襯有 200 mm 鎂鉻耐火磚的爐。將 50 kg 石灰石與 50 kg 砂和鋰離子電池一起加入。保持 1450 至 1500°C 的浴溫，這適合於使熔渣與合金保持著容易出渣及處理之足夠流動性。使用浸沒式 O<sub>2</sub> 注入法藉由電池中的 Al 與 C 之氧化而供應熱。選擇注入率以保證強還原條件，即 10<sup>-9</sup> 的 pO<sub>2</sub>。在爐中加入天然氣以補償熱損失。在加熱 1 h 之後，藉由出渣使所產生的合金與熔渣分離。表 5 顯示本例方法之輸入相與輸出相的分析。

表5：本例方法之輸入相與輸出相

輸入	質量 (kg)	組成(%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Li (Li <sub>2</sub> O)	Mn (MnO)	C	MgO
電池	500	10.8	11.3	11.5	0.1	-	-	6.0	4.4	9.9	25	-
石灰石	50	-	-	-	-	4.8	53.3	-	-	-	11.4	-
矽石	50	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
輸出												
合金	164	32.8	32.9	33.2	0.4	-	-	-	-	0.8	-	-
熔渣 5	259	0.1	1.2	0.9	0.2	20.1	10.4	(21.9)	(18.2)	(23.7)	-	2.8

在所得熔渣中 MgO 的濃度為 2.8%，相當於從耐火磚損失 7.4 kg MgO。比率  $(CaO + 2 Li_2O + 0.4 MnO) / SiO_2$  為 2.8。

### 實施例 3、4、5 之討論

在實施例 3 與比較的實施例 4 中，將相同量與組成之電池進料至爐中，但是採用不同比率的石灰石與砂。所得熔渣 3 含有比熔渣 4 更高濃度的 CaO 及更低濃度的 SiO<sub>2</sub>。

比率  $(CaO + 2 Li_2O + 0.4 MnO) / SiO_2$  分別在熔渣 3 中為 4.3 及在熔渣 4 中為 1.7。僅 2.3 kg MgO 溶入熔渣 3 中，而顯著更高量的 19.8 kg MgO 溶入熔渣 4 中。

在實施例 5 中，將具有更高濃度的 Mn 與 Li 之電池進料至爐中，同時保持和比較的實施例 4 相同的石灰石與砂之比率。所得熔渣 5 含有比熔渣 4 更高濃度的 MnO 與 Li<sub>2</sub>O。

比率  $(CaO + 2 Li_2O + 0.4 MnO) / SiO_2$  為 2.8，而 7.4 kg 的 MgO 溶入熔渣 5 中。因此，本實施例表明 MnO 與 Li<sub>2</sub>O 合併的有益效應，同時將其他所有反應條件保持相同。

含有更低濃度的 SiO<sub>2</sub> 與更高合併濃度的 Li<sub>2</sub>O、CaO、

與 MnO 之熔渣更適合於抑制 MgO 溶出，如實施例 3 與 5 中表明。

### 實施例 6

將 500 kg 能量耗盡的可充電鋰離子電池進料至具有 1 m 直徑、新襯有 200 mm 鎂耐火磚的爐。將實施例 3 中所產生之 189 kg 熔渣和鋰離子電池一起加入。保持 1450 至 1500°C 的浴溫，這適合於使熔渣與合金保持著容易出渣及處理之足夠流動性。使用浸沒式 O<sub>2</sub> 注入法藉由電池中的 Al 與 C 之氧化而供應熱。選擇注入率以保證強還原條件，即 10<sup>-9</sup> 的 pO<sub>2</sub>。在爐中加入天然氣以補償熱損失。在加熱 1 h 之後，藉由出渣使所產生的合金與熔渣分離。表 6 顯示本例方法之輸入相與輸出相的分析。

表 6：本例方法之輸入相與輸出相

輸入	質量 (kg)	組成(%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Li (Li <sub>2</sub> O)	Mn (MnO)	C	MgO
電池	500	26.3	7.0	12.3	3.5	-	-	5.0	2.0	7.0	15	-
造渣劑	189	0.2	0.5	0.6	2.5	12.7	22.8	(25.1)	(11.4)	(22.0)	-	1.2
輸出												
合金	242	54.2	14.1	24.9	5.6	-	-	-	-	1.1	-	-
熔渣 6	308	0.2	0.5	0.7	2.8	7.8	14.0	(30.7)	(14.0)	(26.9)	-	1.2

在處理電池期間，觀測到含氧化鎂耐火磚沒有可以看見的降解。在所產生之熔渣中之 MgO 的濃度為僅 1.2%，相當於從耐火磚損失 1.4 kg MgO，這是比實施例 3 甚至更小的降解。比率 (CaO + 2 Li<sub>2</sub>O + 0.4 MnO) / SiO<sub>2</sub> 為 6.8。因此，這熔渣高效率地抑制了用含氧化鎂耐火磚製成之爐壁

的磨損。

### 一般性結論

根據本發明之冶金熔渣適合於從鋰離子電池或其廢棄物回收有價金屬(例如 Ni 與 Co)，同時使爐的含氧化鎂耐火磚之降解最小化。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種從鋰離子電池或其廢棄物回收Ni和Co之方法，其包含下列步驟：

- 提供襯有含氧化鎂耐火磚之爐；
- 提供包含造渣劑、與鋰離子電池或其廢棄物的進料；及
- 在還原條件下熔煉該進料，以獲得含有大部分Ni和Co之合金、及熔渣；

其中該熔渣具有根據下列的重量百分比組成：

$$10\% < \text{MnO} < 40\% ;$$

$$(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3 ;$$

$$\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\% ;$$

$$(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2.0 ;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\% ; \text{及}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\% .$$

【請求項2】如請求項1之方法，其中在該熔渣中MnO的含量是大於10%且少於或等於30%。

【請求項3】如請求項1之方法，其中在該熔渣中CaO的含量是大於或等於15%且少於或等於50%。

【請求項4】如請求項1之方法，其中在該熔渣中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量是少於或等於50%。

【請求項5】如請求項1之方法，其中在該熔渣中Fe的含量是少於或等於25%。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$  與  $\text{MgO}$  總和是 90% 或更多。

【請求項 7】如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中  $(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / (\text{SiO}_2 + 0.2 * \text{Al}_2\text{O}_3)$  是  $> 1.5$ 。

【請求項 8】如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中該熔煉該進料的步驟是在至少  $1400^\circ\text{C}$  且比該熔渣之液相點高至多  $300^\circ\text{C}$  的溫度下進行，以避免過熱。

【請求項 9】如請求項 1 之方法，其中該熔煉步驟包含下列另外的步驟：

- 取樣該熔渣；
- 冷卻該熔渣樣本並評估其顏色；及
- 如果該熔渣樣本是綠色，終止該熔煉步驟；或者
- 如果該熔渣樣本不是綠色，在調整  $p\text{O}_2$  水平以達到更還原的條件之後進行該熔煉步驟，其中  $p\text{O}_2$  表示氧分壓。

【請求項 10】如請求項 9 之方法，其中將該  $p\text{O}_2$  水平調整為  $10^{-7} > p\text{O}_2 > 10^{-12}$ 。

【請求項 11】如請求項 9 或 10 之方法，其中該熔渣的顏色是綠色。

【請求項 12】如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中該爐是電爐。

【請求項 13】一種含鋰冶金熔渣，其具有根據下列的重量百分比組成：

$$10\% < \text{MnO} < 40\% ;$$

$$(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3 ;$$

$$\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\% ;$$

$$(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2.0 ;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\% ; \text{ 及}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\% .$$

【請求項 14】如請求項 13 之含鋰冶金熔渣，其中該熔渣為綠色。

【請求項 15】如請求項 13 之含鋰冶金熔渣，其中在該熔渣中 MnO 的含量是大於 10% 且少於或等於 30%。

【請求項 16】如請求項 13 之含鋰冶金熔渣，其中在該熔渣中 CaO 的含量是大於或等於 15% 且少於或等於 50%。

【請求項 17】如請求項 13 之含鋰冶金熔渣，其中在該熔渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量是少於或等於 50%。

【請求項 18】如請求項 13 之含鋰冶金熔渣，其中在該熔渣中 Fe 的含量是少於或等於 25%。

【請求項 19】一種用於高溫冶金再利用方法中的造渣劑，其包含如請求項 13 至 18 中任一項之含鋰冶金熔渣。

【請求項 20】如請求項 1 之方法，其中該熔渣部分地或完全地置換在提供包含造渣劑的進料之步驟中的該造渣劑，其中該熔渣具有根據下列的重量百分比組成：

$$10\% < \text{MnO} < 40\% ;$$

$$(\text{CaO} + 1.5 * \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0.3 ;$$

$$\text{CaO} + 0.8 * \text{MnO} + 0.8 * \text{Li}_2\text{O} < 60\% ;$$

$$(\text{CaO} + 2 * \text{Li}_2\text{O} + 0.4 * \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2.0 ;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1\% ; \text{ 及}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85\% \circ$$