



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035749

(51)⁷ C22B 7/04; C22B 26/12

(13) B

(21) 1-2018-02938

(22) 04/01/2017

(86) PCT/EP2017/050097 04/01/2017

(87) WO 2017/121663 20/07/2017

(30) 16150857.7 12/01/2016 EP

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/02/2019 371A

(73) UMICORE (BE)

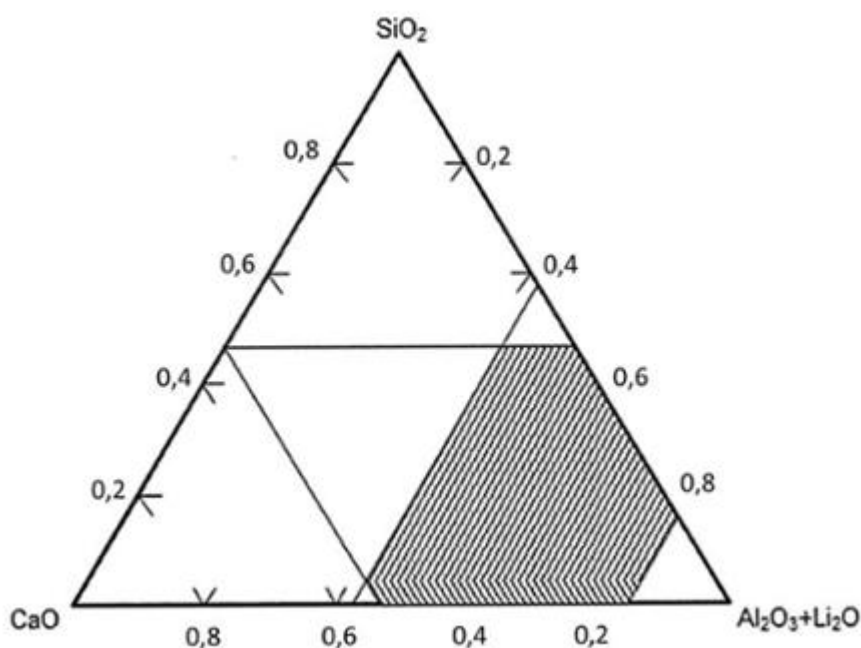
Rue du Marais 31, B-1000 Brussels, Belgium

(72) QUIX, Maarten (BE); VAN HOREBEEK, David (BE); SUETENS, Thomas (BE).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) XỈ LUYỆN KIM CHỨA Li_2O

(57) Sáng chế đề cập đến xỉ luyện kim chứa Li_2O có hàm lượng lithi cao, thích hợp làm chất phụ gia trong quá trình sản xuất sản phẩm tiêu dùng, hoặc để thu hồi một cách kinh tế lithi có mặt. Hàm lượng lithi quả thực so sánh tích cực với hàm lượng spodumen, khoáng chất thông thường được khai thác để sản xuất lithi. Xỉ này khác biệt ở chỗ các thành phần là: $3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$; $1\% < \text{MnO} < 7\%$; $38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$; $\text{CaO} < 55\%$; và, $\text{SiO}_2 < 45\%$. Sáng chế còn đề cập đến quy trình nấu chảy bao gồm bước đưa pin chứa lithi hoặc mảnh vụn của nó vào lò, nhờ đó sản xuất hợp kim chứa kim loại, và xỉ luyện kim chứa Li_2O .



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xi có hàm lượng lithi cao, thích hợp làm chất phụ gia trong quá trình sản xuất sản phẩm tiêu dùng, hoặc để thu hồi lithi có mặt một cách kinh tế.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Lithi thường bắt nguồn từ sàng quặng hoặc từ nước muối. Tuy nhiên, vì các lý do được nêu chi tiết dưới đây nên giá trị và việc thu hồi lithi từ nguyên liệu thứ cấp trở thành vấn đề môi trường và kinh tế quan trọng.

Hàm lượng lithi (được biểu hiện dưới dạng Li_2O) của sàng quặng thương mại thường dưới 3% (tất cả % được tính theo khối lượng). Quặng có thể được tinh quặng từ 4 đến 8% sử dụng kỹ thuật khai thác mỏ thông thường như nghiền, phân loại và tuyển nổi. Tinh quặng khoáng chất có thể được sử dụng trực tiếp trong sản phẩm cuối hoặc để điều chế các hợp chất tinh khiết như lithi cacbonat hoặc hydroxit. Lithi được tách ra từ nước muối chủ yếu được sử dụng để sản xuất hợp chất lithi tinh khiết.

Lithi được tìm thấy trong hơn 100 khoáng chất khác nhau, nhưng trong thực tế nó chỉ được tách ra từ spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), lepidolit ($\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), amblygonit ($(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$), và eucryptit (LiAlSiO_4).

Đối với một số ứng dụng, đều cần cả tinh quặng khoáng chất và hợp chất tinh khiết, như ở sản xuất thủy tinh, gốm, và gốm thủy tinh. Với các ứng dụng khác như chất bôi trơn, nhôm nấu luyện, và pin sạc, chỉ cần hợp chất tinh khiết. Ngoài ra, lithi ở dạng kim loại của nó trong pin sơ cấp lithi, và ở dạng phẩm đặc trị và xúc tác.

Nhu cầu với hợp chất lithi tinh khiết cho pin sạc được dự kiến sẽ vượt quá tất cả nhu cầu ở các ứng dụng khác trong tương lai gần. Do đó, việc tái chế pin chứa lithi đang là chủ đề chính, một động lực kinh tế còn được tăng nếu coban và niken có mặt trong pin này có thể được định giá cùng với lithi. Quy trình hòa luyện kim rất thích hợp để đạt mục đích kết hợp này.

Trong quy trình hỏa luyện kim đã biết sử dụng lò nóng chảy để tái chế ví dụ pin chứa lithi, việc bổ sung hợp chất trợ dung dẫn đến sự tạo thành xỉ trong đó càng nhiều các nguyên tố oxy hóa dễ dàng như nhôm, silic và lithi được thu gom; càng ít các nguyên tố oxy hóa dễ dàng như đồng, niken, và coban được thu gom ở pha hợp kim riêng biệt.

Khi xử lý pin lithi trong lò nóng chảy, Al_2O_3 vẫn là thành phần quan trọng không thể tránh được trong xỉ: nhôm kim loại quả thực thường có mặt ở các điện cực hoặc vỏ bọc và sẽ oxy hóa mặc dù các điều kiện khử mạnh được duy trì để tạo thành hợp kim. Thông thường, CaO và SiO_2 được bổ sung dưới dạng hợp chất trợ dung để làm cho điểm nóng chảy của xỉ hạ xuống nhiệt độ xử lý hợp lý. Xỉ thu được có giá trị kinh tế thấp do lithi bị pha loãng bằng các chất trợ dung này. Ngoài ra xỉ này có thể chứa lượng đáng kể các kim loại nặng, vì vậy nó không được tái sử dụng trong một số ứng dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay đã phát hiện ra rằng hàm lượng Li_2O kết hợp với MnO cao có thể làm giảm độ nhớt của xỉ chứa lượng Al_2O_3 cao. Kết quả là, cần ít CaO và SiO_2 hơn dưới dạng các chất trợ dung, vì vậy tránh tác động do pha loãng lithi. Tuy nhiên, nhờ lưu ý đến các liên kết đặc biệt của thành phần, các điều kiện về điểm nóng chảy trong thực tế xử lý và độ nhớt đạt được dưới 1700°C , hoặc thậm chí dưới 1600°C . Giới hạn nhiệt độ sau là ưu điểm xét về nhu cầu năng lượng thấp hơn và tăng tuổi thọ của lò đốt.

Cụ thể hơn là, xỉ luyện kim chứa Li_2O thích hợp nên chứa:

$$3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%;$$

$$1\% < \text{MnO} < 7\%;$$

$$38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%;$$

$$\text{CaO} < 55\%; \text{ và,}$$

$$\text{SiO}_2 < 45\%.$$

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 minh họa miền được mô tả ở trên dưới dạng vùng gạch bóng trên giản đồ pha $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - (83\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 17\% \text{Li}_2\text{O})$. Nên lưu ý rằng biểu diễn này gần đúng và chỉ để minh họa: nó chỉ có giá trị cho tỷ lệ Al_2O_3 với Li_2O điển hình nhưng cố định là 83 với 17, và nó không tính đến các hợp chất khác như MnO hoặc FeO .

Mô tả chi tiết sáng chế

Giới hạn dưới về Li_2O là 3%, cùng với các giới hạn trên về các chất trợ dung CaO và SiO_2 tương ứng là 55% và 45%, xác định miền trong đó sự bình ổn giá của lithi vẫn tiết kiệm, mà không phải đương đầu với khoản phạt quá cao do pha loãng.

Giới hạn trên về hàm lượng Al_2O_3 , cùng với liên kết thấp hơn về tổng của CaO và SiO_2 đảm bảo rằng điểm nóng chảy xỉ vẫn dưới 1700°C . Bằng cách giới hạn Al_2O_3 bằng 55%, có thể giảm nhiệt độ thêm, xuống 1600°C hoặc thấp hơn.

Xỉ về cơ bản sẽ bao gồm Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Li_2O , và MnO , 5 hợp chất này tạo thành ít nhất 73% của tổng chế phẩm. Các hợp chất thông thường khác mà có thể có mặt là FeO và MgO . Theo phương án được ưu tiên, các hợp chất cơ bản nêu trên nên có mặt ở hơn 80% của tổng chế phẩm xỉ.

Hàm lượng Li_2O tốt hơn là cao hơn 5%, tốt hơn nữa là cao hơn 10%. Việc này đảm bảo hiệu suất thu hồi lithi tốt hơn ví dụ như cacbonat hoặc hydroxit khi xử lý xỉ để thu được hợp chất lithi tinh khiết. Các quy trình thích hợp cho việc này có thể là quy trình bất kỳ trong số các quy trình rửa trôi axit hoặc kiềm đã biết tương tự với các quy trình được sử dụng để thu hồi lithi từ spodumen.

Giới hạn trên cho Li_2O trong xỉ là giới hạn thực tiễn, vì độ nhớt của nó thành không thực tiễn khi đạt hàm lượng lớn hơn 20%.

Giới hạn trên về SiO_2 , khi kết hợp với lượng tối thiểu MnO , giúp giữ độ nhớt của xỉ đủ thấp, ngay cả ở nhiệt độ gần với điểm nóng chảy. Độ nhớt thấp rất quan trọng để cho phép giải quyết nhanh chóng và đầy đủ pha hợp kim kim loại. Sự lắng đọng thiếu quả thực sẽ dẫn đến các giọt hợp kim còn lại phân tán trong xỉ. Điều này sẽ gây nguy hiểm cho sản lượng coban.

MnO cũng có lợi làm chất phụ gia trong quá trình sản xuất thủy tinh, gốm và gốm thủy tinh. MnO quả thực thường được bổ sung để thu được màu nâu đến màu tím. MnO cũng được sử dụng trong bột khuôn, tạo ra dầu bôi trơn và kiểm soát việc truyền nhiệt, ví dụ thép tấm đúc.

Cần mức giảm thích hợp trong quá trình nóng chảy để thu gom coban và niken trong pha hợp kim. Mức giảm thấp hơn sẽ giới hạn việc tái sử dụng xỉ ở ứng dụng hiếm

trong đó coban oxit thực sự được chào đón, như trong quá trình sản xuất thủy tinh xanh lam. Tuy nhiên việc tái sử dụng chung hơn có thể bị loại trừ.

Quả thực, quy định REACH của châu Âu hiện nay đề cập đến việc sản xuất và sử dụng hóa chất và tác động tiềm tàng của chúng đối với sức khỏe con người (tham khảo phụ lục VI của quy định CLP (EC) số 1272/2008). Coban oxit, cũng như kim loại coban, do đó được xem xét để xác định phân loại của chất. Cả loại chứa coban góp phần đáng kể, nhưng tạp chất xỉ thông thường khác cũng phải được xem xét. Xét về việc phân loại tốt, tổng hàm lượng coban trong xỉ nhỏ hơn 1% được ưu tiên, nhỏ hơn 0,5% được ưu tiên hơn.

Theo phương án được ưu tiên, hàm lượng SiO_2 thấp hơn 25%, hoặc tốt hơn nữa là thấp hơn 15% được chọn. Lợi ích cụ thể của việc khử SiO_2 , vì vậy việc chọn các điều kiện xử lý ở phần bên trái phía dưới của vùng được che bóng trên Fig. 1 là:

- SiO_2 xu hướng tăng độ nhớt của xỉ, không mong muốn;
- SiO_2 cản trở một số bước tinh lọc lithi.

Theo phương án được ưu tiên, hàm lượng CaO thấp hơn 25%, hoặc tốt hơn nữa là thấp hơn 15% được chọn. Lợi ích cụ thể của việc chọn các điều kiện xử lý ở phần bên phải phía trên của vùng được gạch bóng trên Fig. 1 là:

- Xỉ lithi được tinh quặng thu được nhiều hơn, vì lithi không bị pha loãng bởi CaO ; Li_2O nhiều hơn có nghĩa là thậm chí cần ít CaO hơn để bảo đảm độ nhớt thấp, vì nó được cho rằng Li_2O có thể thay thế CaO liên quan đến tác động này;

- Do canxi thường được bổ sung dưới dạng đá vôi, chứa cacbonat, yêu cầu lượng năng lượng đáng kể để chuyển hóa thành CaO , từ đó giải phóng CO_2 , không được mong muốn;

- Xỉ rơi vào CaO có thể được sử dụng trong các ứng dụng trong đó canxi không được dung nạp tốt, như trong sản xuất gốm thủy tinh;

- Hàm lượng CaO thấp cũng mong muốn khi xỉ được xử lý để thu hồi lithi dưới dạng hợp chất tinh khiết. Canxi quả thực cản trở một số bước tinh chế.

Theo phương án khác của sáng chế, quy trình hỏa luyện kim cho pin chứa lithi nóng chảy, thành phần của chúng hoặc mảnh vụn của chúng được mô tả, từ đó sản xuất hợp kim chứa kim loại, và xỉ luyện kim chứa Li_2O theo các đặc tính nêu trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương án khác nhau được minh họa bằng ví dụ sau đây.

Sử dụng được làm từ thiết bị chứa lò nấu chảy được trang bị ống nhỏ để thổi khí trực tiếp vào lớp xỉ nằm trên đỉnh của hợp kim kim loại nóng chảy. Bể bắt đầu xỉ nóng chảy được cung cấp, như từ công đoạn trước đó được thực hiện ở các điều kiện tương tự.

Pin ion lithi có thể sạch đã sử dụng được đưa vào lò đốt ở tốc độ 100kg/h trong khi đá vôi (CaCO_3) và cát (SiO_2) được bổ sung đồng thời ở tốc độ 10kg/h và 5,5kg/h tương ứng. Khoảng 38Nm³ O_2 /tấn pin được cung cấp qua ống nhỏ để cung cấp nhiệt cho lò đốt. Lượng này được chọn để bảo đảm các điều kiện khử mạnh, tức là dẫn đến sự tạo thành hợp kim thu gom đồng, niken, sắt, và coban, mỗi chất có sản lượng tốt hơn là nhiều hơn 95% so với tổng đầu vào nguyên tố.

Trong trường hợp cụ thể này, quy trình dường như tự động, vì không cần bổ sung nhiên liệu. Điều này là do lượng các chất khử tương đối cao như nhôm kim loại (khoảng 6%) và cacbon (khoảng 20 đến 25%) trong pin đã sử dụng được xử lý. Nhiệt độ bể đạt được nằm trong khoảng từ 1400°C đến 1700°C, thích hợp để duy trì dịch đủ cả xỉ và hợp kim để dễ dàng khai thác và xử lý. Hợp kim và xỉ đã sản xuất sau đó được khai thác, định kỳ hoặc liên tục.

Bảng 1 thể hiện lượng và phân tích pha đầu vào và đầu ra của quy trình, trên cơ sở hàng giờ. Các fig. nằm trong dấu ngoặc đơn tương ứng với hàm lượng nguyên tố được biểu hiện dưới dạng % khối lượng của loại oxy hóa chính giả định chiếm ưu thế trong xỉ. Nhiều hơn đáng kể 50% lithi báo cáo cho xỉ, trong khi một phần nhỏ thoát với khói. Xỉ là dịch và không có giọt kim loại.

Bảng 2 minh họa các chế phẩm xỉ khác mà thu được sử dụng quy trình tương tự. Các xỉ này tương ứng với xỉ luyện kim chứa Li_2O thích hợp nêu trên, và/hoặc theo phương án được ưu tiên thứ nhất hoặc thứ hai.

Bảng 1: Pha đầu vào và đầu ra của quy trình trên cơ sở hàng giờ

Đầu vào	Khối lượng (kg)	Chế phẩm (%)								
		Cu	Ni	Fe	Co	Mn (MnO)	Al (Al ₂ O ₃)	Si (SiO ₂)	Li (Li ₂ O)	CaCO ₃ (CaO)
Pin	100	10	4,0	14	10	2,0	6,0		1,5	
Cát	5,5							(100)		
Đá vôi	10									100
Đầu ra										
Hợp kim	40	25	10	35	25	4,0				
Xi 1	26	0,08	0,05	0,17	0,1	(2,1)	(44,4)	(21,8)	(8,4)	(22)

Bảng 2: Chế phẩm của các xỉ khác được sản xuất

	Chế phẩm (%)									
	Cu	Ni	Fe	Co	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	CaO	
Xi 2	0,60	0,20	1,60	0,90	2,6	44,2	30,0	9,0	11,4	
Xi 3	0,10	0,06	0,40	0,25	1,3	48,0	36,4	11,6	2,5	
Xi 4	0,30	0,10	1,00	0,20	3,9	39,1	25,7	8,1	8,0	
Xi 5	0,18	0,07	0,46	0,35	2,5	47,6	21,1	9,0	16,6	
Xi 6	0,09	0,02	0,36	0,21	1,2	48,4	18,9	9,8	22,8	

Các xỉ luyện kim được mô tả thích hợp như vậy liên quan đến chính quy trình nấu chảy: chúng cho phép việc tách mong muốn giữa các kim loại oxy hóa dễ dàng như lithi nhiều hơn, và các kim loại oxy hóa dễ dàng như coban và niken ít hơn. Hàm lượng Li₂O của xỉ có thể đạt hàm lượng tốt trên hàm lượng được tìm thấy ở khoáng chất, khiến xỉ thành nguồn tiết kiệm để thu hồi lithi. Quy trình cũng cho phép thu hồi các kim loại có giá trị khác, cụ thể là coban và niken, được tinh quặng ở dạng kim loại trong hợp kim.

Yêu cầu bảo hộ

1. Xỉ luyện kim chứa Li_2O thu được trong quá trình tái chế pin chứa lithi, thành phần của chúng hoặc mảnh vụn của chúng, xỉ này chứa Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , và MnO , khác biệt ở chỗ các thành phần tính theo trọng lượng là:

$$3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%;$$

$$1\% < \text{MnO} < 7\%;$$

$$38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%;$$

$$0\% < \text{CaO} < 55\%; \text{ và,}$$

$$0\% < \text{SiO}_2 < 45\%.$$

2. Xỉ luyện kim chứa Li_2O theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, hàm lượng Li_2O cao hơn 5%.

3. Xỉ luyện kim chứa Li_2O theo các điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, hàm lượng SiO_2 thấp hơn 25%.

4. Xỉ luyện kim chứa Li_2O theo các điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, hàm lượng CaO là 11,4% hoặc ít hơn.

5. Xỉ luyện kim chứa Li_2O theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, tổng hàm lượng Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MnO , và Li_2O cao hơn 80%.

6. Xỉ luyện kim chứa Li_2O theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, hàm lượng SiO_2 là 21,8% đến nhỏ hơn 45%.

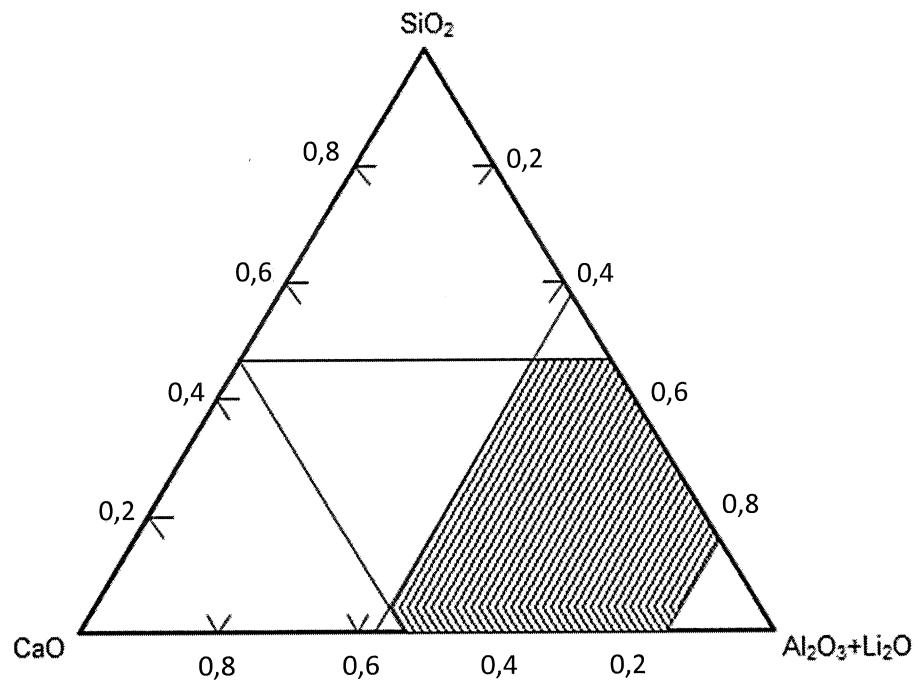


Fig. 1