



(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)



1-0036257

(51)⁷ C22B 7/04; C22B 26/12

(13) B

(21) 1-2019-02345

(22) 24/10/2017

(86) PCT/EP2017/077048 24/10/2017

(87) WO 2018/082961 11/05/2018

(30) 16197579.2 07/11/2016 EP

(45) 25/07/2023 424

(43) 26/08/2019 377A

(73) UMICORE (BE)

Rue du Marais 31, B-1000 Brussels, Belgium

(72) OOSTERHOF, Harald (NL); DUPONT, David (BE).

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

(54) QUY TRÌNH THU HỒI LITHI

(57) Sáng chế đề xuất quy trình để thu hồi lithi từ xỉ luyện kim bao gồm các bước nung spodumen để chuyển hóa nó từ dạng alpha thành dạng beta; cho dạng beta phản ứng với axit sulfuric, sử dụng lượng dư tỷ lượng của axit; làm sạch lại sản phẩm phản ứng bằng nước, tạo ra huyền phù axit; trung hòa huyền phù axit đến độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 7, bằng cách bổ sung ít nhất một chất trung hòa; lọc huyền phù đã trung hòa, nhờ đó thu được dung dịch mang lithi và phần còn lại; quy trình này khác biệt ở chỗ, trong một trong số hoặc cả hai bước làm sạch lại và trung hòa huyền phù axit, xỉ luyện kim mang lithi được bổ sung dưới dạng chất trung hòa. Xỉ luyện kim mang lithi được sử dụng để thay thế ít nhất một phần chất trung hòa thông thường. Lithi trong xỉ được giải phóng, và được bổ sung cho lithi giải phóng từ spodumen.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tăng cường để thu hồi lithi từ xỉ mang lithi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xỉ có thể thu được khi tái chế pin ion lithi hoặc sản phẩm thu được từ chúng sử dụng quy trình nấu chảy bằng luyện kim cao nhiệt. Pin và dòng tạo xỉ, chứa một hoặc nhiều oxit của silic, canxi, nhôm, magie, sắt, và mangan, được làm nóng chảy cùng nhau ở nhiệt độ cao. Điện thế oxy được chọn dẫn đến sự tạo thành pha kim loại coban-niken-đồng, và xỉ. Các nguyên tố dễ bị oxy hóa hơn, trong môi trường lithi, sẽ chuyển vào xỉ. Phân đoạn hữu cơ trong pin được nhiệt phân hiệu quả, và các chất bay hơi còn lại được giữ lại trong hệ thống tinh sạch khí thải.

Việc thu hồi lithi từ xỉ đã được nghiên cứu nhưng vẫn còn rất phức tạp và tốn kém. Theo các quy trình đã biết, xỉ được chiết lọc ở điều kiện axit. Sau đó, thu được dung dịch lọc chứa phần lớn lithi. Tuy nhiên, nhôm trong xỉ tan một phần, gây ra các vấn đề như kết tủa lithi aluminat và hình thành các vảy nhôm hydroxit có xu hướng hấp phụ lithi. Các hiện tượng này có thể làm giảm hiệu suất thu hồi lithi.

Dù có các trở ngại về mặt kỹ thuật như vậy, xỉ sinh ra từ việc xử lý luyện kim cao nhiệt pin ion lithi vẫn là nguồn lithi chất lượng cao.

CN105907983(A) đề xuất phương pháp chiết lithi từ xỉ. Xỉ được hòa tan trong axit sulfuric ở điều kiện loãng, để ngăn kết tủa lithi aluminat khi dung dịch được trung hòa đến độ pH bằng khoảng 6. Dung dịch lọc cần phải được cô bằng cách làm bay hơi nước trước khi được xử lý tiếp. Mặc dù khả thi về mặt kỹ thuật, quy trình này không kinh tế vì các điều kiện tiến hành được pha loãng làm cho bước làm bay hơi sau đó trở nên tốn kém. Tương tự, lượng các chất phản ứng cần cho việc trung hòa và tinh sạch sau đó là khá lớn, dẫn đến việc tạo ra thạch cao khiến cho không thể bình ổn giá.

WO2011141297(A1) sử dụng xỉ mang lithi được tạo ra từ quá trình xử lý luyện kim cao nhiệt pin ion lithi dưới dạng chất phụ gia trong bê tông. Phương pháp này tận dụng các đặc điểm có lợi của lithi để giảm phản ứng của kim loại kiềm trong bê tông. Nó đề xuất việc sử dụng có ý nghĩa xỉ nguyên trạng, nhưng không nhắm đến việc thu

hồi lithi. Điều này làm giảm giá trị kinh tế của xỉ.

Do đó, có vẻ là việc tách lithi ra khỏi xỉ mang nhôm và lithi sẽ là vấn đề, khi cả nhôm và lithi đều chiết ra trong quá trình xử lý axit, và có xu hướng đồng kết tủa.

Nguồn lithi được khai thác rộng rãi khác là spodumen. Spodumen là khoáng pyroxen gồm có lithi nhôm-silicat, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. Lượng tương đương khoảng 80.000 tấn lithi cacbonat được tạo ra hàng năm từ nguồn này. Lưu trình xử lý spodumen thường bao gồm nhiều công đoạn đơn vị, gồm các bước:

- nung spodumen để chuyển hóa nó từ dạng alpha thành dạng beta;
- cho dạng beta phản ứng với axit sulfuric, sử dụng lượng dư tỷ lệ lượng của axit;
- làm sạch lại sản phẩm phản ứng bằng nước, tạo ra huyền phù axit;
- trung hòa huyền phù axit đến độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 7, bằng cách bổ sung ít nhất một chất trung hòa;
- lọc huyền phù đã trung hòa, nhờ đó thu được dung dịch mang lithi và phần còn lại;
- tinh sạch và kết tủa lithi, thường là ở dạng hydroxit hoặc cacbonat.

Sau khi quặng spodumen được khai thác, được cô và tán bột, nguyên liệu đã tán mịn được đưa qua bước xử lý ở nhiệt độ cao thứ nhất trong đó alpha spodumen được chuyển thành beta spodumen. Sau sự biến đổi pha, nguyên liệu được trộn với axit sulfuric và được đưa đến bước nung nhằm giải phóng lithi ra khỏi khoáng. Bước này được thực hiện ở nhiệt độ 250-300°C với lượng dư axit w.r.t. lithi.

Nguyên liệu đã nung sau đó được trộn với nước, nhờ đó Li_2SO_4 được hòa tan, cùng với axit sulfuric tự do. Đáng chú ý là, không có nhôm được chiết ra trong bước này. Điều này được giả thiết là do khung nhôm-silicat ổn định được tạo ra trong quá trình chuyển hóa từ dạng alpha thành beta của spodumen. Tiếp theo, chất trung hòa thông thường như CaCO_3 , CaO , hoặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được bổ sung để trung hòa axit tự do và kết tủa nhiều tạp chất.

Cụ thể, bước trung hòa được thực hiện ở độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 6 để loại bỏ tạp chất như nhôm, silic và sắt ra khỏi dung dịch. Bước tách rắn-lỏng được áp dụng để tách dung dịch Li_2SO_4 thô ra khỏi phần còn lại chứa chủ yếu là nhôm silicat, thạch cao và các tạp chất kết tủa.

Bước tinh sạch thêm sau đó được áp dụng để loại bỏ canxi, magie, và các tạp chất khác.

Mặc dù các biến thể của quy trình này được áp dụng bởi các nhà sản xuất lithi khác nhau, hầu hết bản thân các lưu trình này đều tồn tại một số hạn chế. Cụ thể, axit sulfuric dư được sử dụng trong bước nung sẽ cần được trung hòa trước bước tinh sạch, và điều này sẽ cần lượng đáng kể chất trung hòa. Thông thường, các hợp chất gốc canxi được sử dụng, dẫn đến hình thành lượng lớn thạch cao, được cho là chất thải loại không mong muốn, nhưng vẫn không thể tránh khỏi.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay đã thấy rằng lưu trình xử lý spodumen thông thường, và lưu trình để xử lý xỉ mang lithi và nhôm, có thể được kết hợp theo một cách nhằm giải quyết các vấn đề đi kèm với chúng.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình thu hồi lithi từ xỉ luyện kim bao gồm bước nung spodumen để chuyển hóa nó từ dạng alpha thành dạng beta; cho dạng beta phản ứng với axit sulfuric, sử dụng lượng dư tỷ lệ của axit; làm sạch lại sản phẩm phản ứng bằng nước, tạo ra huyền phù axit (hỗn hợp rắn/lỏng); trung hòa huyền phù axit đến độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 7, bằng cách bổ sung ít nhất một chất trung hòa; lọc huyền phù đã trung hòa, nhờ đó thu được dung dịch mang lithi và phần còn lại; được đặc trưng bởi việc, ở một trong số hoặc cả hai bước làm sạch lại và trung hòa huyền phù axit, xỉ luyện kim mang lithi được bổ sung làm chất trung hòa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này biết rằng, bước làm sạch lại và trung hòa có thể được kết hợp thành một bước.

Xỉ luyện kim mang lithi ở đây được sử dụng để thay thế ít nhất một phần chất trung hòa thông thường. Trong bước trung hòa này, phần lớn lithi trong xỉ được giải phóng và bổ sung cho lithi giải phóng từ spodumen.

Để đảm bảo sự giải phóng lithi tối ưu từ xỉ, ưu tiên trung hòa bằng xỉ mang lithi đến độ pH thấp hơn 4. Sau đó, có thể tiến hành bằng chất trung hòa thông thường để đạt đến độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 7. Khoảng pH sau cung cấp cho bước tinh sạch sơ bộ dung dịch lọc, cụ thể là bằng việc kết tủa nhôm. Các chất thông thường

thích hợp là CaCO_3 , CaO , và Ca(OH)_2 , có thể được kết hợp. Các chất gốc natri cũng thích hợp.

Xi mang lithi thường bắt nguồn từ việc làm nóng chảy pin sơ cấp (pin không sạc lại được) hoặc pin thứ cấp (pin sạc lại được) mang lithi, hoặc sản phẩm thu được từ chúng, như pin đã sử dụng, mảnh vụn pin, khối đen của pin, v.v., miễn là vẫn còn lượng lithi đáng kể.

Xi thích hợp có thể có thành phần theo trọng lượng tuân theo: $3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$; $38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$; $\text{CaO} < 55\%$; và $\text{SiO}_2 < 45\%$.

Đối với việc thu hồi lithi từ xỉ mang nhôm và lithi, việc đưa xỉ vào lưu trình spodumen dẫn đến chỉ tăng vừa phải hàm lượng nhôm trong dung dịch lọc. Lượng xỉ được dùng để thực hiện bước trung hòa quả thực là tương đối nhỏ dựa trên tổng lượng dung dịch lọc. Được xác định rằng sự tăng vừa phải hàm lượng nhôm này có thể được giải quyết, vì nó không làm thất thoát lithi đến mức không chấp nhận được.

Đối với lưu trình spodumen, việc kết hợp xỉ làm chất trung hòa giúp giảm lượng đáng kể thạch cao tạo thành trong quá trình trung hòa thông thường. Hơn nữa, bước trung hòa bằng hợp chất mang lithi làm giàu dung dịch trong lithi, dẫn đến hiệu quả kinh tế và hiệu suất thu hồi nói chung là tốt hơn.

Theo phương án khác, bước trung hòa thứ nhất được thực hiện sử dụng chất trung hòa không chứa lithi thông thường. Sau đó là bước trung hòa thứ hai được thực hiện sử dụng xỉ mang lithi. Tùy ý, và vì các lý do được giải thích ở trên, bước trung hòa thứ ba có thể được thực hiện, một lần nữa sử dụng chất thông thường. Lý do cơ bản đằng sau lưu trình này là sẽ có ít nhôm được chiết ra từ xỉ hơn, vì nó không gặp phải các điều kiện axit mạnh từ đầu. Lithi chứa trong đó vẫn chiết ra với hiệu suất cao, miễn là độ pH vẫn thấp hơn khoảng 4.

Theo phương án khác, xỉ mang lithi được bổ sung vào spodumen trong bước phản ứng. Phương án này đặc biệt hữu ích khi xỉ giàu lithi hơn spodumen, vì nó sẽ dẫn đến sự tăng có lợi nồng độ lithi trong dung dịch lọc. Tuy nhiên, lượng thạch cao không giảm trong trường hợp này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Trong ví dụ 1, lưu trình spodumen điển hình được minh họa bao gồm các bước:

- xử lý nhiệt ở nhiệt độ 1050°C trong 30 phút;
- nung sulphat ở nhiệt độ 250°C trong 30 phút, sử dụng 1,4 lần lượng tỷ lượng cần để chiết lithi trong spodumen (3,3% Li), tương ứng với 330g axit sulfuric với mỗi kg spodumen, trong đó 95g là lượng dư; và,
- chiết với tỷ lệ lỏng/rắn bằng 1,85 trong 15 phút ở nhiệt độ trong phòng.

Bảng 1: Thành phần ban đầu của beta-spodumen đã nung (%)

Li	Ca	Al	Si
3,3	0	14	30

Bảng 2: Thành phần của dung dịch chiết axit (g/L)

Li ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Ca	Al	Si
140	51	0	0	0

Axit dư được trung hòa bằng cách bổ sung Ca(OH)₂, sau đó lọc. Thành phần cơ bản của sản phẩm lọc bằng cách này về cơ bản vẫn không thay đổi. Dung dịch có thể được tinh sạch và lithi kết tủa, dẫn đến hiệu suất lithi bằng khoảng 90%.

Ví dụ 2

Trong ví dụ 2, các điều kiện giống như trong ví dụ 1 được áp dụng. Tuy nhiên, axit dư được trung hòa đến khoảng 1 g/l H₂SO₄, tương ứng với độ pH bằng khoảng 2, bằng cách bổ sung xỉ mang lithi theo thành phần được đưa ra trong Bảng 3.

Bảng 3: Thành phần của xỉ mang lithi (%)

Li	Ca	Al	Si
5,0	8,98	17,66	10,61

Bảng 4: Thành phần của dung dịch chiết sau khi trung hòa với xỉ (g/L)

Li ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Al	Ca	Si
164	1	2,2	0,5	-

Nồng độ lithi trong dung dịch cao hơn đáng kể so với khi sử dụng chất trung hòa thông thường, nhờ sự đóng góp của lithi trong xỉ. Tuy nhiên, dung dịch lọc chứa lượng nhôm hạn chế. Do đó, quan trọng là cần thể hiện rằng lượng hạn chế này sẽ không dẫn đến sự thất thoát lithi.

Ví dụ 3

Trong ví dụ này, dung dịch axit chứa 18g/L Li (tương đương với 143g/L Li_2SO_4) và 50g/L H_2SO_4 được điều chế. Lượng này tương ứng với thành phần của dung dịch chiết spodumen thông thường. Dung dịch này được gia nhiệt đến 70°C và sau đó được trung hòa đến độ pH bằng 2,5 sử dụng mẫu xỉ chứa lithi đã nghiền. Lithi (3%), nhôm (19%), canxi (19%), và SiO_2 (21%) là các thành phần quan trọng nhất của xỉ, xỉ này được thấy là còn chứa lượng vết của Co, Cu, Fe, Mg, Ni và Mn.

Sau khi trung hòa đến độ pH bằng 2,5, mẫu huyền phù được lọc và rửa, và cả sản phẩm lọc và phần còn lại đều được phân tích lithi và nhôm. Sản phẩm lọc chứa 6,4g/L Al và phần còn lại chứa 0,11% Li. Từ các giá trị này, hiệu suất chiết khoảng 100% đối với lithi và nhôm được xác định.

Độ pH của huyền phù được tăng thêm đến 5,5 sử dụng vôi, để tinh sạch nó bằng cách kết tủa nhôm hòa tan. Huyền phù được lọc và rửa, và cả sản phẩm lọc và phần còn lại đều được phân tích lithi và nhôm. Sản phẩm lọc chứa 1,1mg/L Al, chỉ ra rằng gần như toàn bộ nhôm đều kết tủa. Phần còn lại được thấy là chứa 0,58% Li.

Do đó, nhôm được loại bỏ hoàn toàn ra khỏi sản phẩm lọc. Đối với lithi, ngoài tất cả lithi của dung dịch ban đầu, có thể được tính là dung dịch còn chứa khoảng 60% lithi được bổ sung bằng xỉ. Do đó, tỷ lệ thu hồi toàn bộ lithi trong sản phẩm lọc đã tinh sạch là tốt.

Ví dụ 4

Ví dụ 4 minh họa rằng việc giảm lượng nhôm trong dung dịch chiết hạn chế hơn nữa sự thất thoát lithi khi dung dịch được tinh sạch. Cho đến nay, lượng xỉ được dùng trong bước trung hòa đã được giảm, và được thực hiện bằng chất trung hòa khác như vôi.

Cùng một dung dịch axit và xỉ nghiền như trong ví dụ 3 được điều chế. Tuy nhiên, dung dịch này được trung hòa đến độ pH bằng 0,5 thay vì 2,5 bằng cách sử

dụng xỉ. Lượng xỉ bằng khoảng một nửa lượng cần trong ví dụ 3.

Sau khi trung hòa đến độ pH bằng 0,5 bằng cách sử dụng xỉ, độ pH của huyền phù được tăng thêm đến 5,5 bằng cách sử dụng vôi, để tinh sạch nó bằng cách kết tủa nhôm hòa tan. Huyền phù này được lọc và rửa, và cả sản phẩm lọc và phần còn lại đều được phân tích lithi và nhôm. Sản phẩm lọc chứa 1 mg/L Al, chỉ ra rằng gần như toàn bộ nhôm đều kết tủa. Phần còn lại được thấy là chứa 0,3% Li.

Do đó, nhôm được loại bỏ hoàn toàn ra khỏi sản phẩm lọc. Đối với lithi, ngoài toàn bộ lithi từ dung dịch ban đầu, có thể được tính rằng dung dịch còn chứa khoảng 80% lithi được bổ sung bằng xỉ. Do đó, tỷ lệ thu hồi toàn bộ lithi trong sạch sản phẩm lọc đã tinh là rất tốt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình thu hồi lithi từ xỉ luyện kim, bao gồm các bước:
nung spodumen để chuyển hóa nó từ dạng alpha thành dạng beta;
cho dạng beta phản ứng với axit sulfuric, sử dụng lượng dư tỷ lệ lượng của axit;
làm sạch lại sản phẩm phản ứng bằng nước, tạo ra huyền phù axit;
trung hòa huyền phù axit đến độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 7, bằng cách bổ sung ít nhất một chất trung hòa;
lọc huyền phù đã trung hòa, nhờ đó thu được dung dịch mang lithi và phần còn lại;
quy trình này khác biệt ở chỗ xỉ luyện kim mang lithi được bổ sung vào một hoặc nhiều trong số các bước phản ứng, làm sạch lại, và trung hòa huyền phù axit.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó xỉ luyện kim mang lithi được bổ sung vào một trong số hoặc cả hai bước làm sạch lại và trung hòa huyền phù axit, dưới dạng chất trung hòa.
3. Quy trình theo điểm 2, trong đó, trong bước trung hòa huyền phù axit, xỉ luyện kim mang lithi được bổ sung làm chất trung hòa thứ nhất để đạt được độ pH lên đến thấp hơn 4, sau đó bổ sung chất trung hòa thứ hai cho đến khi đạt được pH nằm trong khoảng từ 5 đến 7.
4. Quy trình theo điểm 2 hoặc 3, trong đó chất trung hòa thứ hai gồm CaCO_3 , CaO , hoặc Ca(OH)_2 .
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó xỉ luyện kim mang lithi được tạo ra bằng cách nấu chảy pin mang lithi hoặc sản phẩm thu được từ chúng.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó xỉ luyện kim mang lithi có thành phần theo trọng lượng tuân theo: $3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$; $38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$; $\text{CaO} < 55\%$; và $\text{SiO}_2 < 45\%$.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước tinh sạch dung dịch mang lithi, và tách lithi bằng cách làm kết tủa.