



(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)



1-0036508

(51)⁷ H01M 10/54; C22B 26/12; C22B 7/00

(13) B

(21) 1-2018-00554

(22) 27/06/2016

(86) PCT/IB2016/053811 27/06/2016

(87) WO 2017/006209 A1 12/01/2017

(30) 2048/DEL/2015 06/07/2015 IN

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/05/2018 362A

(73) ATTERO RECYCLING PVT. LTD. (IN)

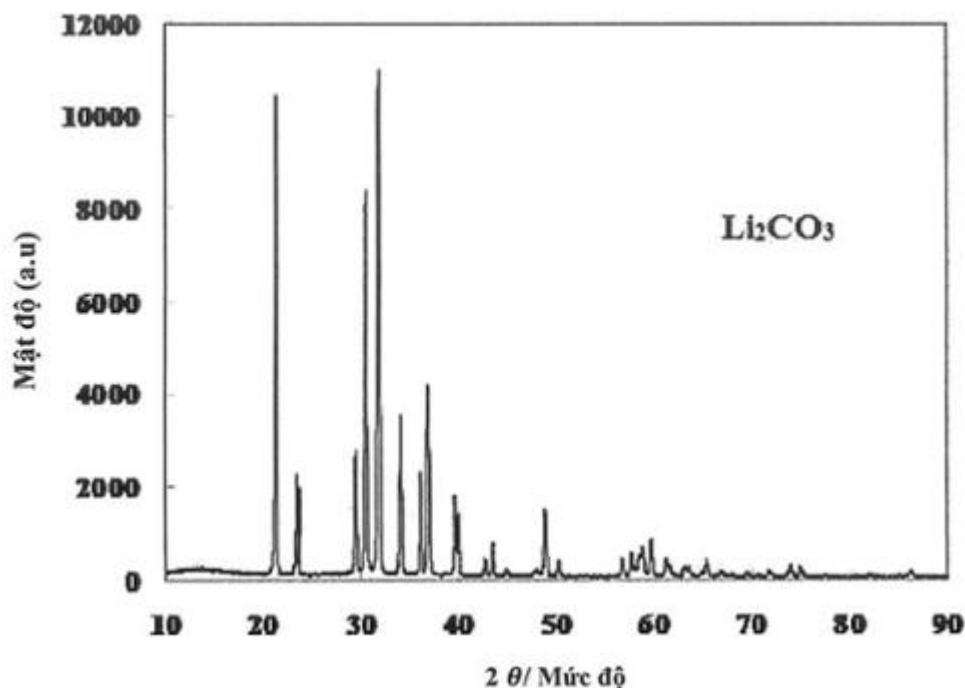
H-59, Sector 63, Noida, Uttar Pradesh, Noida - 201301, India

(72) GUPTA, Nitin (IN); PRABAHARAN, G. (IN); BARIK, Smruti Prakash (IN);
KUMAR, Bhuvnesh (IN).

(74) Công ty TNHH Tư vấn ALIATLEGAL (ALIAT LEGAL)

(54) QUY TRÌNH THU HỒI KIM LOẠI TỪ PIN LI-ION ĐÃ QUA SỬ DỤNG

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình và phương pháp được cải tiến, thu hồi kim loại có giá trị từ pin Li-Ion đã qua sử dụng. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi coban và lithi cùng với các kim loại có giá trị khác, trong đó phương pháp này chủ yếu bao gồm các quá trình vật lý để phân tách, hạn chế việc sử dụng hóa chất để loại bỏ các tạp chất nhỏ. Đa số các nguyên tố được tách ra bằng quy trình vật lý thay vì quy trình hóa học, điều này mang lại lợi ích trong việc tiết kiệm chi phí cho hoạt động xử lý hóa học đối với chất thải lỏng và rắn. Hóa chất chỉ được sử dụng để hòa tan các tạp chất nhỏ từ chất điện phân dẫn đến sự thu hút về mặt kinh tế. Điều này làm cho quy trình thu hồi kim loại có giá trị được đề xuất trở nên thân thiện với môi trường. Sáng chế đề xuất quy trình thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí để thu hồi kim loại có giá trị.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến một quy trình cải tiến trong việc thu hồi các kim loại có giá trị từ pin Li-ion đã qua sử dụng. Cụ thể hơn, sáng chế cung cấp một quy trình thu hồi coban và lithi cùng với các kim loại có giá trị khác, trong đó quy trình chủ yếu bao gồm các quá trình vật lý để tách, hạn chế việc sử dụng hóa chất để loại bỏ các tạp chất nhỏ. Sáng chế cung cấp quy trình thân thiện với môi trường, kinh tế và đạt chi phí hiệu quả trong việc thu hồi các kim loại có giá trị.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin lithi-ion, thường được gọi là pin Li-ion hoặc LIB, được phân loại là loại pin sạc được, trong đó các ion lithi di chuyển từ điện cực âm đến điện cực dương trong khi xả và ngược lại khi sạc. Pin Li-ion sử dụng một hợp chất lithi được thêm vào như là vật liệu điện cực, so với lithi kim loại được sử dụng trong pin lithi không thể sạc lại. Chất điện phân cho phép ion chuyển động, và hai điện cực là thành phần cấu thành của một tế bào lithi-ion.

Pin lithi-ion có nhiều ưu điểm, chẳng hạn như mật độ năng lượng điện cao, điện thế hoạt động cao, tuổi thọ dài và không ảnh hưởng bộ nhớ, v.v., pin lithi-ion được công nhận là một hệ thống pin có tiềm năng phát triển lớn. Do đó, pin lithi-ion là sự lựa chọn ưa thích của các đơn vị cung cấp năng lượng trong các thiết bị điện tử gia dụng. Loại pin sạc phổ biến nhất cho các thiết bị điện tử gia dụng là các loại pin cung cấp mật độ năng lượng cao, không ảnh hưởng bộ nhớ và tốn ít điện khi không sử dụng. Ngoài các thiết bị điện tử gia dụng, LIB cũng đang ngày càng trở nên phổ biến trong quân đội, phương tiện điện chạy bằng pin và các ứng dụng hàng không vũ trụ. Ví dụ, pin lithi-ion đang thay thế cho pin axit chì đã được sử dụng phổ biến trong xe gôn và các phương tiện tiện ích tương tự khác. Sự chuyển đổi như vậy cũng do thực tế là các bộ pin lithi-ion nhẹ hơn đáng kể so với các bộ pin thông thường khi so sánh về điện áp

được sản xuất từ pin axit chì. Hơn nữa, vì trọng lượng không phải là vấn đề nên không cần sửa đổi để mang theo nguồn điện công kênh này.

Theo đó, việc sử dụng pin lithi-ion đang chứng tỏ sự tăng trưởng vượt bậc của thị trường, khi tác giả tiết lộ khả năng áp dụng và tiềm năng của nó. Do đó, cùng với sự gia tăng việc sử dụng pin lithi-ion, cần có một hệ thống và phương pháp để tái chế và tái tạo các pin lithi-ion phế thải để giải quyết các vấn đề ô nhiễm và rủi ro liên quan đến việc sử dụng pin lithi-ion.

Một loại pin lithi-ion cụ thể bao gồm các bảng mạch bảo vệ hoặc mô-đun bảo vệ để tránh bị quá tải và làm tăng thời hạn sử dụng của nó. Nhìn chung, bảng mạch bảo vệ được kết nối với cực âm và cực dương của pin lithi-ion; và có các mẫu dẫn điện mạ vàng giúp kiểm soát tình trạng sạc và xả của pin. Nói cách khác, các bảng mạch bảo vệ giúp ngăn ngừa việc xả quá tải và sạc quá tải trong pin lithi-ion. Để đạt được tính năng bảo vệ này, các loại mạ vàng biến thiên (JP2001268808A) có thể được cung cấp cho các mẫu dẫn điện. Khi pin lithi-ion bị cạn kiệt hoặc không thể sử dụng, các thành phần giàu kim loại này đòi hỏi một số phương pháp tiếp cận hiệu quả để các kim loại có giá trị có thể được tái chế và tái sử dụng.

Hiện tại, có hai quy trình tái chế chủ yếu đang được sử dụng cho pin lithi-ion:

1) Pin được đưa vào lò điện đã chứa sẵn thép nóng chảy với các cacbon khử cực dương chứa cùng với các bộ phận tách và với chất trợ dung để làm giàu hợp kim thép không gỉ hình thành trong coban, niken và / hoặc mangan. Lithi được bơm vào xỉ và có thể được thu hồi với chi phí cao với một số bước xử lý bổ sung. Đây được gọi là quá trình “Umicore”.

2) Pin được xử lý thông qua một máy nghiền búa và huyền phù đặc được lọc với cỡ lưới 25 và đóng gói. Huyền phù đặc này chứa khoảng 30% kim loại từ cực âm cùng với cacbon. Hỗn hợp giàu kim loại này được chuyển đến một nhà máy luyện điện để sử dụng trong sản xuất thép. Các lá đồng và nhôm được thu hồi riêng biệt từ quá trình này.

Mặc dù coban và niken được thu hồi cùng với mangan để lấy phế liệu, giá trị đáng kể của oxit kim loại lithi trong vật liệu cực catot bị mất và thường không thu hồi được hoặc thu hồi một lượng rất nhỏ oxit kim loại lithi. Sẽ là một cải tiến lớn trong việc tái chế các vật liệu chiến lược và sẽ làm giảm chi phí pin lithi nếu giá trị đầy đủ của oxit kim loại lithi trong vật liệu cực dương có thể được thu hồi hoàn toàn và tái sinh để tái sử dụng trực tiếp trong một pin lithi-ion mới. Ngoài ra, hầu như tất cả lithi cũng sẽ được thu hồi trong vật liệu catot và vẫn là một phần của oxit kim loại lithi trong vật liệu catot khi nó được tái tạo và sử dụng trong pin mới.

Việc thu hồi và tái sử dụng vật liệu catot sẽ làm giảm áp lực trong việc cung cấp catot lithi như niken và coban.

Sáng chế Hoa Kỳ số 8616475 tiết lộ quy trình thu hồi đồng, nhôm, cacbon và vật liệu catot từ các pin lithi-ion đã qua sử dụng có oxit kim loại lithi trong vật liệu catot. Hạn chế chính của phương pháp được tiết lộ này là tính chất thu hồi hạn chế của nó, và không hiệu quả để thu hồi kim loại ở dạng tinh khiết nhất của chúng. Phương pháp này bỏ qua các vật liệu có thể thu hồi khác của pin lithi-ion đã qua sử dụng bao gồm cả pin có trong bảng mạch bảo vệ. Do đó, một phương pháp tiếp cận linh hoạt duy nhất là cần thiết để thu hồi tất cả vật liệu có giá trị của pin lithi-ion đã sử dụng ở dạng tinh khiết nhất của chúng.

CN101988156 bộc lộ một phương pháp để tái chế các thành phần kim loại từ pin lithi-ion thải mà các thành phần kim loại được thu hồi trong một môi trường kiểm soát pH. Hơn nữa, phương pháp này bao gồm việc sử dụng các dung môi hữu cơ để duy trì độ pH của môi trường chế biến. Các phương pháp tiếp cận nhạy cảm với độ pH đòi hỏi sự chú ý đặc biệt và hoạt động hiệu quả tại một độ pH cụ thể dẫn đến việc thu hồi các kim loại không hoàn toàn, đặc biệt khi pH bị lệch khỏi một phạm vi nhất định. Do đó phương pháp tiếp cận như vậy được xem là kém hiệu quả vì sự chưa hoàn thiện của quy trình cũng ảnh hưởng đến chất lượng và số lượng kim loại được thu hồi.

CN 1601805A bộc lộ một phương pháp tái chế và xử lý pin lithi-ion đã hao mòn để thu hồi coban, đồng và các nguyên tố kim loại quý như lithi. Trong phương pháp này, các thành phần của pin bị nghiền nát lần đầu tiên và sau đó các kim loại được thu

hồi bằng cách sử dụng phương pháp hóa học phụ thuộc vào kim loại nào được thu hồi. Phương pháp này tạo ra hydro clorua có thể ngay lập tức chuyển đổi thành axit clohydric, có tính ăn mòn cao và độc và có ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe khi phơi nhiễm. Hơn nữa, các kim loại thu hồi có độ tinh khiết thấp.

US 20130302226A1 bộc lộ một phương pháp và thiết bị để chiết xuất các nguyên tố hữu ích như coban, niken, mangan, lithi và sắt từ pin lithi-ion đã qua sử dụng để sản xuất vật liệu catot hoạt động cho pin mới. Phương pháp được bộc lộ này thiếu tính linh hoạt để thu hồi các thành phần kim loại của pin lithi-ion đã qua sử dụng. Hơn nữa, phương pháp được bộc lộ liên quan đến trộn hóa học và không tập trung nhiều vào độ tinh khiết của việc tách catot riêng biệt ở dạng tinh khiết nhất của chúng.

Hơn nữa, phần lớn các quy trình được biết đến trong tình trạng kỹ thuật sử dụng các hóa chất độc hại với số lượng lớn để thu hồi kim loại. Mặt khác, các quy trình vật lý hiện đại không dẫn tới việc thu hồi kim loại, về mặt định tính và định lượng. Theo đó, cần phải có một phương pháp thân thiện với môi trường và hiệu quả về mặt chi phí để thu hồi các kim loại có giá trị với số lượng lớn mà không ảnh hưởng đến chất lượng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích chính của sáng chế là cung cấp một quy trình cải tiến cho việc thu hồi các kim loại có giá trị từ pin lithi-ion đã qua sử dụng.

Tuy nhiên, mục đích khác của sáng chế là cung cấp một quy trình thu hồi coban và lithi cùng với các kim loại có giá trị khác từ pin Li-ion đã sử dụng.

Mục đích khác của sáng chế là cung cấp một quy trình thu hồi kim loại có giá trị từ pin Li-ion chủ yếu bao gồm các quy trình vật lý để tách, hạn chế việc sử dụng các hóa chất thô cho việc loại bỏ các tạp chất nhỏ.

Mục đích khác của sáng chế là cung cấp một quy trình hiệu quả về chi phí, kinh tế và thân thiện với môi trường để thu hồi các kim loại có giá trị.

Sáng chế còn có mục đích là cung cấp một phương pháp thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí trong việc thu hồi các kim loại có giá trị với số lượng lớn mà không ảnh hưởng đến chất lượng.

Theo đó, sáng chế liên quan đến một quá trình cải tiến để thu hồi các kim loại có giá trị từ pin Li-ion đã qua sử dụng. Sáng chế đặc biệt cung cấp một quy trình thu hồi coban và lithi cùng với các kim loại có giá trị khác, trong đó phương pháp chủ yếu bao gồm các quy trình vật lý để tách, hạn chế việc sử dụng hóa chất để loại bỏ các tạp chất nhỏ. Sáng chế cung cấp một quy trình hiệu quả về chi phí, kinh tế và thân thiện với môi trường để thu hồi các kim loại có giá trị.

Trong một phương án được ưu tiên của sáng chế, phương pháp thu hồi kim loại có giá trị từ pin Li-ion đã qua sử dụng bao gồm các bước chính sau đây:

- i) Nghiền uớt pin đã qua sử dụng;
- ii) Tách đãi và sau đó là sàng uớt để tách các kim loại, chất điện phân và chất nền nhựa/polyme;
- iii) Lọc để tách bột kim loại hỗn hợp từ lithi-ion;
- iv) Làm giàu hàm lượng coban chứa trong oxit coban lithi bằng cách sấy khô và rang;
- v) Làm sạch oxit coban bằng dung dịch axit loãng;
- vi) Tách từ tính để loại bỏ bảng mạch và thép khỏi nền đồng và nhôm; và
- vii) Thu hồi lithi dưới dạng lithi cacbonat bằng cách kết tủa dung dịch rửa ở bước (iii).

Trong một phương án khác, sáng chế này cung cấp một cách tiếp cận để xử lý các bảng mạch bảo vệ có trong pin lithi-ion đã qua sử dụng, trong đó các kim loại có giá trị như đồng, nhôm và vàng có thể được thu hồi ở dạng tinh khiết nhất của chúng cho mục đích tái sử dụng.

Trong một phương án khác, lượng nguyên tố tối đa sẽ được tách ra bằng quy trình vật lý thay vì quy trình hóa học, việc này mang lại lợi ích của việc tiết kiệm chi phí cho hoạt động xử lý hóa học các chất lỏng và chất rắn thải ra. Hóa chất chỉ được sử dụng để hòa tan các tạp chất nhỏ từ chất điện phân tạo sự thu hút về mặt kinh tế.

Do đó, quy trình này không giống như những quy trình thông thường được sử dụng mà hóa chất được sử dụng để làm phân hủy các nguyên tố chính và sau đó là tách các nguyên tố chính khỏi các tạp chất khác. Điều này làm cho quy trình thu hồi kim loại có giá trị được đề xuất trở nên thân thiện với môi trường.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Có thể hiểu đầy đủ về hệ thống và quy trình của sáng chế bằng cách tham khảo các hình vẽ sau:

Fig.1 giải thích sơ đồ hoạt động của quy trình theo phương án của sáng chế;

Fig.2 thể hiện ảnh nhiễu xạ tia X (XRD) của oxit coban thu hồi được từ pin Li-ion đã qua sử dụng;

Fig.3 thể hiện ảnh nhiễu xạ tia X (XRD) của lithi cacbonat tinh khiết thu được từ pin Li-ion đã qua sử dụng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây với tham chiếu đến các hình vẽ kèm theo trong đó một phương án được ưu tiên của sáng chế được trình bày. Sáng chế có thể được thể hiện dưới nhiều hình thức khác nhau và không nên được hiểu phương án được nêu ra ở đây là giới hạn phạm vi của sáng chế. Thay vào đó, phương án được

cung cấp nhằm bộc lộ thông tin một cách triệt để và sẽ chuyển tải đầy đủ phạm vi của sáng chế đến những chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Fig.1 minh họa quy trình và phương pháp thu hồi các kim loại có giá trị từ pin lithi-ion đã qua sử dụng mà không sử dụng đáng kể các dung dịch hóa học. Quy trình chủ yếu phụ thuộc vào sự tách rời vật lý của kim loại mà không ảnh hưởng đến chất lượng của các sản phẩm thu hồi và các sản phẩm phụ. Quy trình của sáng chế bao gồm các bước sau:

- i) Nghiền ướt pin;
- ii) Tách đãi tiếp theo bằng cách sàng ướt để tách kim loại, chất điện phân và chất nền nhựa/polyme;
- iii) Lọc để tách bột kim loại hỗn hợp từ lithi-ion;
- iv) Làm giàu hàm lượng coban chứa trong oxit coban lithi bằng cách sấy khô và rang;
- v) Làm sạch oxit coban bằng dung dịch axit loãng;
- vi) Tách từ tính để loại bỏ băng mạch in và thép khỏi nền đồng và nhôm; và
- vii) Thu hồi lithi dưới dạng lithi cacbonat bằng cách kết tủa dung dịch rửa ở bước (iii).

Hai giai đoạn rửa hỗn hợp bột màu đen đã dẫn đến kết quả chia tách coban và lithi. Lithi trong dung dịch rửa được kết tủa bằng dung dịch natri cacbonat bão hòa, trong khi coban và hàm lượng hữu cơ chứa trong cặn được tách ra bằng quá trình rang, sau đó tách từ tính. Các bước chính của quá trình được mô tả chi tiết như sau:

- i) Nghiền ướt pin đã qua sử dụng: Trong bước này, các LIB đã qua sử dụng được đưa vào máy nghiền có nhiều nước ở trên mức pin để nước hoạt động như một chất tẩy rửa cũng như là chất kiểm soát nhiệt độ. Việc nghiền ướt được thực hiện ở nhiệt độ phòng ($30 \pm 5^\circ\text{C}$). Máy nghiền được thiết kế theo cách để đạt được kích thước sau khi nghiền nhỏ dưới 10 mm.

Máy nghiền tốt nhất là máy nghiền hai trục với hệ thống phun nước và kiểu dao phay.

- ii) Bước tách đăi và sàng sau nghiền ướt: Trong bước này, huyền phù đặc đầu ra của máy nghiền chứa chất nền nhựa/ Teflon nổi trên mặt nước và được tách bỏ. Kích thước hạt của huyền phù đặc này được tạo ra nhỏ hơn 300 micromet để lọt qua một sàng (cỡ lưới 50). Sàng này giữ lại các kim loại như lá đồng, nhôm đúc và PCB sau đó được thu gom.
- iii) Lọc để tách bột kim loại hỗn hợp từ lithi-ion: trong bước này, huyền phù đặc chứa các hạt có kích thước nhỏ hơn 300 micromet được lọc qua thiết bị lọc khung bản. Phần nước lọc có chứa lithi-ion hòa tan. Bã hoặc bã lọc thu được khi lọc có chứa ion coban cùng với một số tạp chất kim loại và chất nền hữu cơ.
- iv) Làm giàu hàm lượng coban chứa trong oxit coban lithi bằng cách sấy khô và rang: bước này để loại bỏ chất nền hữu cơ từ bã lọc thu được trong bước iii), vật liệu được sấy khô và sau đó rang trên 900 °C. Bước này đòi hỏi sự tiếp xúc với nhiệt độ cao đặc biệt của kim loại coban và điều này không gây ảnh hưởng cho các kim loại khác.
- v) Làm sạch oxit coban bằng cách rửa dung dịch axit loãng: trong bước này vật liệu được sấy khô và rang được xử lý với dung dịch axit clohydric loãng với độ pH từ 2,0 đến 3.
- vi) Tách từ tính để loại bỏ băng mạch, đồng và chất nền nhôm: Trong bước này, hỗn hợp gồm các PCB (băng mạch in), đồng, nhôm có được từ bước (ii), các PCB được tách bằng cách sử dụng thiết bị tách từ. Phần từ tính gồm các PCB và phần không từ tính gồm đồng và nhôm.
- vii) Thu hồi lithi như là lithi cacbonat bằng cách kết tủa dung dịch rửa của bước (iii): Trong bước này, dung dịch rửa thu được từ bước (iii) được xử lý với dung dịch soda khan bão hòa để tăng độ pH và duy trì độ pH nằm trong khoảng từ 11 đến 11,5 ở 90 °C đến 100 °C trong 4 giờ.

Theo đó, trong phương án được ưu tiên nhất của sáng chế đề xuất một quy trình thu hồi kim loại có giá trị từ pin lithi-ion đã qua sử dụng bao gồm các bước sau:

- a) nghiền pin lithi-ion thành các hạt có kích thước thích hợp, tức là 10 mm, trong nước với mức nước cao hơn mức pin được nghiền để thu được huyền phù đặc, chất nhựa và chất nền Teflon được nghiền;
- b) loại bỏ nhựa và chất nền Teflon nổi trên mặt nước trong bước a);
- c) sàng ướt huyền phù đặc thu được trong bước a) qua tấm sàng với kích cỡ mắt lưới ít nhất là 297 μm (50 mesh) để tách các hạt có kích cỡ khác nhau; trong đó các hạt thô hơn có chứa đồng, nhôm và các băng mạch bảo vệ tạo thành huyền phù đặc được sàng lọc có chứa các chất rắn được sàng và thu gom lại và các hạt nhỏ hơn chứa lithi và coban được kết tập lại;
- d) lọc chất kết tập chứa lithi và coban ở bước c) qua thiết bị lọc khung bản để thu được dung dịch rửa có chứa lithi và chất cặn chứa coban, tạp chất kim loại và chất nền hữu cơ;
- e) làm khô phần chất cặn của bước d) và rang khô ở 900°C để thu được oxit coban;
- f) rửa và lọc oxit coban ở bước e) với dung dịch axit clohydric loãng ở độ pH trong khoảng từ 2,0 đến 3,0 để thu được oxit coban tinh khiết và dịch lọc;
- g) xử lý dung dịch rửa của bước d) với dung dịch bão hòa soda khan có độ pH nằm trong khoảng từ 11 đến 11,5 và nhiệt độ trong khoảng từ 80°C đến 120°C trong 3 đến 6 giờ để thu được kết tủa lithi cacbonat và phần nổi phía trên.

Trong phương án tiếp theo, các mảnh thô của bước c) của quá trình được xử lý bằng cách sử dụng bộ tách từ để tách phần từ tính bao gồm băng mạch bảo vệ khỏi phần không có từ tính bao gồm đồng và nhôm.

Trong một phương án khác, quy trình đề xuất cung cấp oxit coban với độ tinh khiết 97% với hàm lượng coban hơn 76% và mức tạp chất kim loại dưới 2%.

Trong một phương án khác, quy trình đề xuất cung cấp lithi cacbonat với độ tinh khiết 98% với hàm lượng lithi trên 18% và mức tạp chất kim loại dưới 0,5%.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế này sẽ được minh họa bằng các ví dụ không giới hạn sau đây.

Ví dụ 1:

Một lô (Lô 1) 10 kg pin di động đã qua sử dụng (Samsung - 2100mAh) được lấy và xử lý theo quy trình được chỉ định trong sáng chế. Ban đầu, thực hiện nghiền ướn các pin đã qua sử dụng sau đó tách dải, kết quả loại bỏ khoảng 0,58 Kg vật liệu nhựa và polyme. Các vật liệu sau đó được sàng qua lưới 50, trong đó các hỗn hợp (khoảng 2,32 Kg) gồm các PCB và các kim loại như đồng, nhôm được giữ lại và thu gom.

Huyền phù đặc chứa các hạt có kích thước nhỏ hơn 300 micromet phải được lọc. Khi lọc, bã lọc thu được có trọng lượng khoảng 5,78 Kg (trọng lượng khô) và dịch lọc (khoảng 30 lít) chứa các kim loại lithi hòa tan.

Hỗn hợp (khoảng 2,32Kg) gồm PCB, nhôm và đồng sau đó được tách bằng từ, cung cấp khoảng 0,109 kg PCB cho quá trình thu hồi vàng. Số còn lại (khoảng 2,21 Kg) của hỗn hợp đã được phân tách mật độ (bằng không khí) dẫn đến sự phân tách nhôm (1,5 Kg) và đồng (0,7 Kg) một cách có chọn lọc.

Bã lọc (5,78 Kg) thu được trong bước lọc được rang ở 900°C trong ít nhất 9 giờ. Sau khi rang, thu được khoảng 1,38 Kg cặn, được thêm tinh khiết bằng cách khuấy nó với axit clohydric pha loãng (độ pH từ 2 đến 3) trong 2 giờ sau đó lọc và sấy khô. Bã tinh khiết thu được chứa khoảng 1,35 Kg bột oxit coban tinh khiết.

Dung dịch lọc (khoảng 30 lít) đã được khuấy với khoảng 3,6 lít dung dịch soda khan bão hòa ở 90°C đến 100°C trong ít nhất 4 giờ dẫn đến kết tủa lithi dưới dạng lithi cacbonat. Huyền phù đặc kết tủa được lọc, được rửa bằng nước nóng và được làm khô để thu được lithi cacbonat tinh khiết (khoảng 1,13 Kg).

Ví dụ 2:

Một lô khác (Lô 2) 10 kg pin di động đã qua sử dụng (Samsung - 2600mAh) được thí nghiệm và xử lý. Trong bước đầu tiên, pin đã được nghiền trong môi trường ướt và phải thực hiện bước tách đãi dẫn đến việc loại bỏ khoảng 0,85 kg vật liệu nhựa và polyme. Các vật liệu này được sàng lọc bằng cách sử dụng sàng lọc cỡ lưới 50, trong đó các hỗn hợp (khoảng 3,37 Kg) PCB và các kim loại như đồng, nhôm được giữ lại và thu gom.

Huyền phù đặc chứa các hạt có kích thước nhỏ hơn 300 micromet sẽ được lọc. Khi lọc, bã lọc có trọng lượng khoảng 4,55 Kg (trọng lượng khô) và dịch lọc (khoảng 30 lít) có chứa các kim loại lithi hoà tan.

Hỗn hợp (khoảng 3,37 Kg) PCB và kim loại như đồng, nhôm sau đó được tách bằng từ, cung cấp khoảng 0,109 kg PCB cho quá trình thu hồi vàng. Số còn lại (khoảng 3,26 Kg) của hỗn hợp đã được chia tách mật độ (sử dụng không khí) dẫn đến sự phân tách nhôm (1,68 Kg) và đồng (0,7 Kg) một cách có chọn lọc.

Mặt khác, bã lọc (4,55 Kg) thu được sau khi bước lọc được rang ở 900°C trong 9 giờ để có được khoảng 1,41 Kg bột rang. Các bột rang thu được sẽ được tinh chế thêm bằng cách khuấy nó với axit clohydric pha loãng (pH từ 2 đến 3) trong 2 giờ sau đó là lọc và sấy. Bã tinh khiết thu được từ Lô 2 chứa khoảng 1,37 Kg bột oxit coban tinh khiết.

Dịch lọc (khoảng 30 lít) đã được khuấy với khoảng 3,6 lít dung dịch soda khan bão hòa ở 90°C đến 100°C trong ít nhất 4 giờ dẫn đến sự kết tủa lithi như là lithi cacbonat. Huyền phù đặc kết tủa đã được lọc, rửa sạch bằng nước nóng và làm khô để thu được lithi cacbonat tinh khiết (khoảng 1,04 Kg).

Các sản phẩm thu được trong quy trình trên được phân tích bằng MP-AES (plasma vi sóng - phổ phát xạ nguyên tử) và các phân tích đã được trình bày trong Bảng 1 và Bảng 2.

Bảng 1 Phân tích hóa học của oxit coban (%)

Co	Cu	Li	Pb	Mn	Al	Ni	Fe	Zn
76,2	0,35	1,09	BDL	BDL	0,31	BDL	0,19	BDL

Bảng 2: Phân tích hóa học của lithi cacbonat (%)

Li	Cu	Pb	Mn	Al	Ni	Fe	Zn	Co
18,68	BDL	BDL	BDL	0,1	BDL	BDL	BDL	BDL

Mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của cùng một sản phẩm (oxit coban và lithi cacbonat) được đặc trưng bằng cách sử dụng một máy đo độ chiết xuất bột (Bruker, D8 Advance).

Các đỉnh chính ở các giá trị 2θ (36,86), (42,82) và (62,17) tương ứng với các giá trị hkl (111), (200) và (220), lần lượt là oxit coban (Fig.2). Đó là cấu trúc khối và mẫu phù hợp với thẻ JCPDS số 43-1004. Hai đỉnh khác ở giá trị 2θ (18,21) và (18,34) là do lượng LiCoO_2 tìm thấy, một lần nữa khẳng định từ việc phân tích hóa học của oxit coban thu được (Bảng 1).

Đề cập đến Fig.3, mô hình nhiễu xạ (XRD) của lithi cacbonat tinh khiết thu được từ pin Li-ion đã được sử dụng đã được làm rõ. Các đỉnh chính ở các giá trị 2θ (21,32), (30,61), (31,80) và (36,95) tương ứng với các giá trị hkl (110), (202), (002) và (311). Lithi cacbonat có cấu trúc đơn khối và mẫu được tìm thấy phù hợp với thẻ JCPDS số 22-1141.

Độ tinh khiết của các sản phẩm thu được trong quá trình xử lý được phân tích bằng Plasma vi sóng - phổ phát xạ nguyên tử (MP-AES). Độ tinh khiết của oxit coban thu được khoảng 97% và Lithi cacbonat là 98%.

Các chi tiết của các bước tiến trình và số lượng các kim loại thu hồi được tóm tắt trong Bảng 3.

Bảng 3. Tóm tắt quy trình

Lô	Quy trình	Lô 1				Lô 2			
		Đầu vào		Đầu ra		Đầu ra		Đầu ra	
Bước		Vật liệu	Khối lượng	Đơn vị	Vật liệu	Khối lượng	Đơn vị	Vật liệu	Đơn vị
1	Nghiên cứu	Các LIB đã qua sử dụng (samsung-2100 mAh)	10	Kg	Vật liệu đã tách dài	9,48	Kg	Các LIB đã qua sử dụng (samsung-2600mAh)	10
2	Tách dài	Vật liệu nghiền	9,48	Kg	Nhựa hỗn hợp	0,58	Kg	Nhựa hỗn hợp	0,85
					Hỗn hợp sắt (Al, Cu, PCB, bột màu đen)	8,9	Kg	Hỗn hợp sắt (Al, Cu, PCB, bột màu đen)	8,72
3	Sàng ướt sau khi lọc	Hỗn hợp sắt (Al, Cu, PCB, bột màu đen)	8,9	Kg	Hỗn hợp Al, Cu và PCB	2,32	Kg	Hỗn hợp Al, Cu và PCB	3,37
4	Tách Al, Cu và PCB bằng thiết bị tách từ	Hỗn hợp Al, Cu và PCB	2,32	Kg	Bã (trọng lượng khô)	5,78	Kg	Bã (trọng lượng khô)	4,55
					Dung dịch lọc	30	Lít	Dung dịch lọc	30
5	Tách tỷ trọng Al và Cu	Al và Cu	2,21	Kg	Al và Cu	2,21	Kg	Al và Cu	3,26
					PCB	0,109	Kg	PCB	0,109
6	Rang bã lọc	Bã khô	5,78	Kg	Al	1,5	Kg	Al	1,68
					Cu	0,7	Kg	Cu	0,7
7	Làm sạch	Bột đã rang	1,387	Kg	Bột đã rang	1,387	Kg	Bột đã rang	1,411
8	Kết tủa lithi	Dung dịch lọc	30	Lít	lít coban đã làm sạch	1,35	Kg	lít coban đã làm sạch	1,37
					Li ₂ CO ₃	1,13	Kg	Li ₂ CO ₃	1,04

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị từ pin Li-ion đã qua sử dụng bao gồm các bước sau:

- a) nghiền pin lithi-ion thành các hạt có kích thước thích hợp trong nước với mực nước cao hơn mức pin được nghiền để thu được huyền phù đặc và nhựa và chất nền Teflon được nghiền;
- b) loại bỏ nhựa và chất nền Teflon nổi trên mặt nước trong bước a);
- c) sàng ướt huyền phù đặc thu được trong bước a) qua tấm sàng với kích cỡ mắt lưới ít nhất là 297 μm (50 mesh) để tách các hạt có kích cỡ khác nhau; trong đó các hạt thô hơn có chứa đồng, nhôm và các mô-đun mạch bảo vệ tạo thành huyền phù đặc được sàng lọc có chứa các chất rắn được sàng và thu gom lại và các hạt nhỏ hơn chứa lithi và coban được kết tập lại;
- d) lọc chất kết tập chứa lithi và coban ở bước c) qua thiết bị lọc khung bản để thu được dung dịch rửa có chứa lithi và chất cặn chứa coban, tạp chất kim loại và chất nền hữu cơ;
- e) làm khô phần chất cặn của bước d) và nung phần chất cặn khô ở 900°C để thu được oxit coban;
- f) rửa và lọc oxit coban ở bước e) bằng dung dịch axit loãng có độ pH nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0 để thu được oxit coban tinh khiết và dịch lọc;
- g) xử lý dung dịch rửa của bước d) với dung dịch bão hòa soda khan có độ pH nằm trong khoảng từ 11 đến 11,5 và nhiệt độ trong khoảng từ 80°C đến 120°C trong 3 đến 6 giờ để thu được kết tủa lithi cacbonat và phần nổi phía trên.

2. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó kích thước thích hợp của các hạt thu được sau quá trình nghiền là 10mm.

3. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó các hạt thô ở bước c) được xử lý bằng cách sử dụng thiết bị tách từ để tách phần có từ tính bao gồm mô-đun mạch bảo vệ ra khỏi phần không có từ tính bao gồm đồng và nhôm.

4. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó phần nổi phía trên của bước g) và dịch lọc của bước f) sau đó được trộn lẫn và xử lý bằng cách lặp lại bước d) đến bước g).

5. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó dung dịch axit loãng tốt hơn là dung dịch axit clohydric.

6. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó oxit coban thu được trong bước f) có độ tinh khiết 97% với hàm lượng coban lớn hơn 76%.

7. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó oxit coban thu được trong bước f) có mức tạp chất kim loại nhỏ hơn 2%.

8. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó lithi cacbonat thu được trong bước g) có độ tinh khiết 98% với hàm lượng lithi lớn hơn 18%.

9. Quy trình thu hồi kim loại có giá trị theo điểm 1, trong đó lithi cacbonat thu được trong bước g) có mức tạp chất kim loại nhỏ hơn 0,5%.

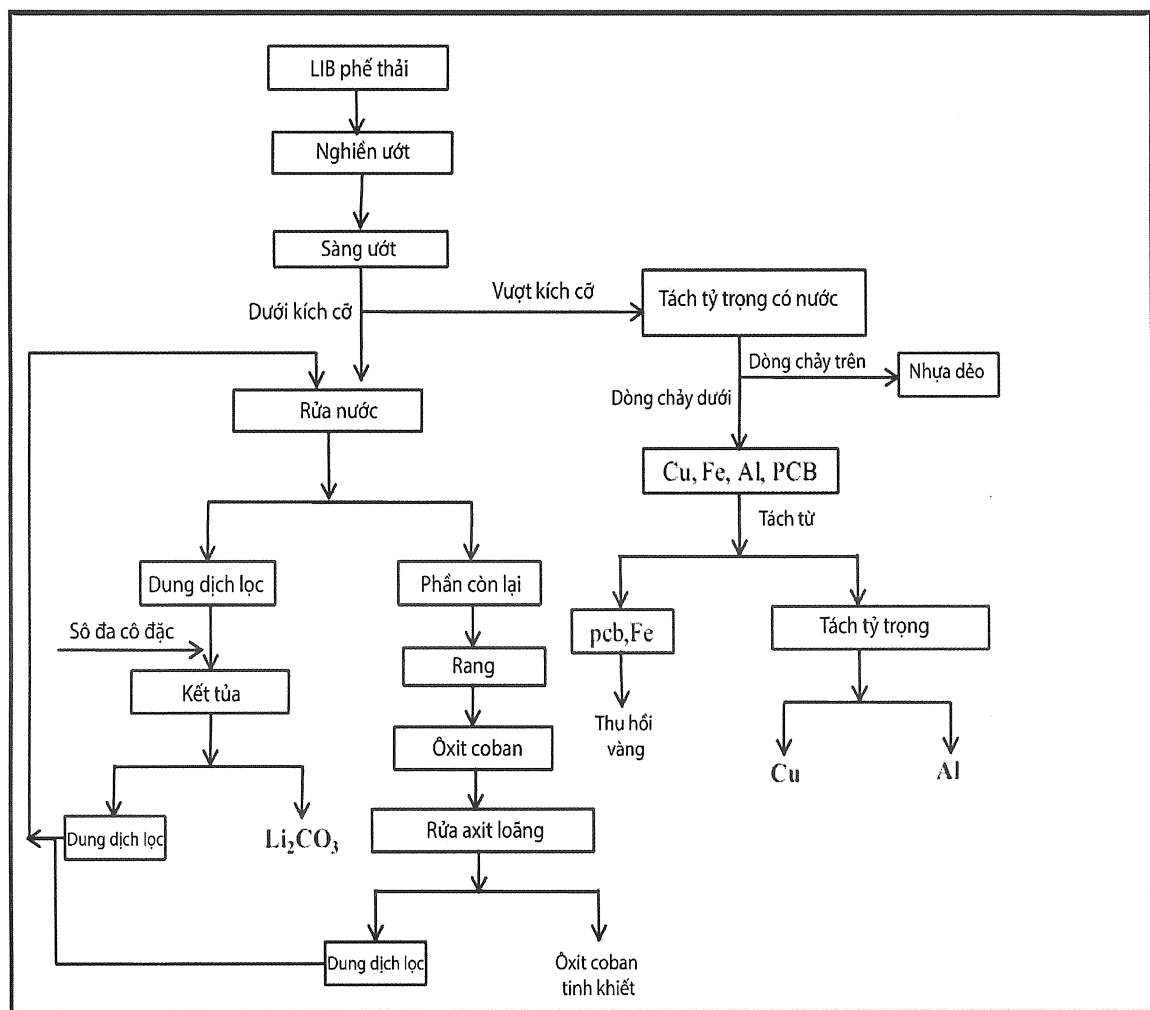


Fig. 1

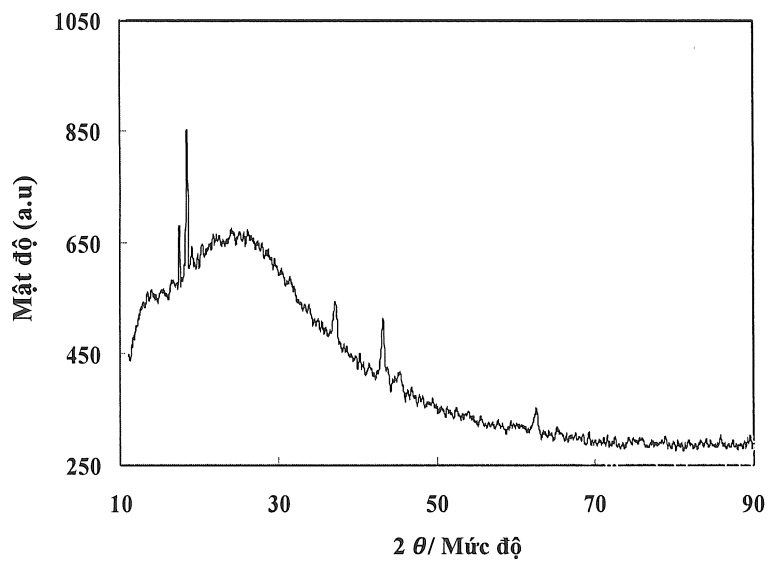


Fig. 2

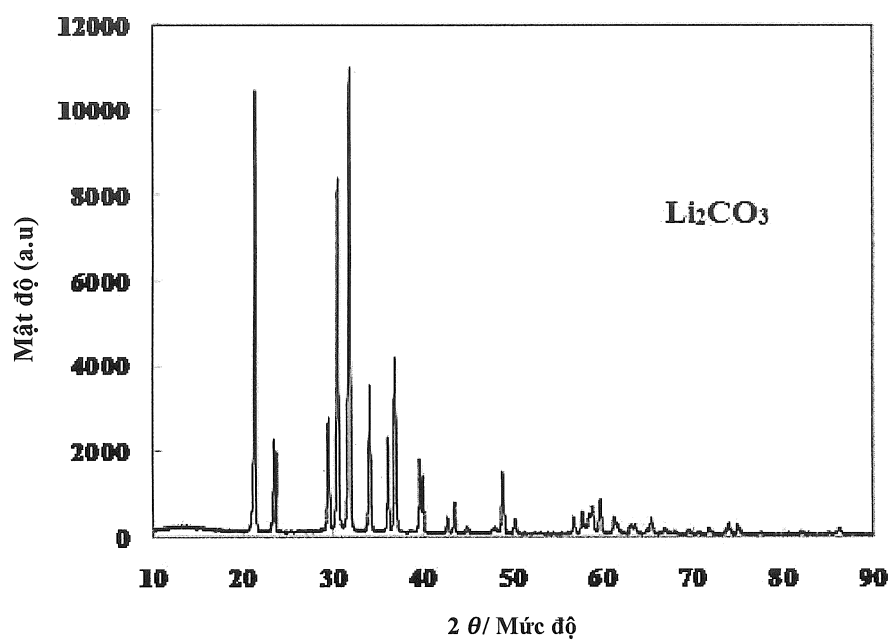


Fig. 3