



(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)



1-0037453

(51)^{2007.01} C22B 23/02; C22B 7/00; C22B 5/02;
C22B 15/00; C22B 3/06

(13) B

(21) 1-2019-02084

(22) 16/10/2017

(86) PCT/EP2017/076281 16/10/2017

(87) WO 2018/073145 26/04/2018

(30) 16195075.3 21/10/2016 EP

(45) 27/11/2023 428

(43) 26/08/2019 377A

(73) UMICORE (BE)

Rue du Marais 31, B-1000 Brussels, Belgium

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

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

(54) QUY TRÌNH THU HỒI COBAN TỪ VẬT LIỆU MANG COBAN

(57) Sáng chế đề cập đến việc thu hồi coban từ vật liệu mang coban, cụ thể là từ pin thứ cấp ion lithi mang coban, từ pin đã sử dụng, hoặc từ mảnh vụn của chúng. Quy trình được tiết lộ để thu hồi coban từ vật liệu mang coban, bao gồm các bước: cung cấp lò chuyển đổi, nạp khuôn xỉ và một hoặc nhiều trong số sten đồng, sten đồng-niken, và hợp kim không tinh khiết vào lò, và phun khí oxy hóa để nấu chảy nguyên liệu nạp trong điều kiện oxy hóa, nhờ đó thu được dung dịch nấu chảy bao gồm pha kim loại thô, và xỉ mang coban, và tách kim loại thô từ xỉ mang coban, khác biệt ở chỗ vật liệu mang coban được nạp vào lò. Quy trình này đặc biệt là phù hợp để tái chế pin thứ cấp ion lithi mang coban. Coban được cô đặc ở lượng xỉ lò thổi giới hạn, từ đó nó có thể bù đắp được về kinh tế, cùng với các thành phần khác như đồng và/hoặc niken.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc thu hồi coban từ vật liệu mang coban, cụ thể là từ pin thứ cấp ion lithi mang coban, pin đã sử dụng hoặc mảnh vụn của chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng thiết bị quy mô lớn hiện nay và bổ sung hoặc kết hợp vật liệu mang coban với vật liệu đầu vào thông thường có thể tạo ra phương án thay thế thú vị cho nhà máy xử lý hoàn toàn riêng biệt. Điều này có thể đặc biệt là đúng đối với pin mang coban khi thể tích cần được xử lý bị giới hạn.

Ứng cử viên có thể cho quy trình quy mô lớn này là bộ đôi trước-sau được tạo ra bằng lò nấu chảy và lò chuyển hóa như được sử dụng để xử lý quặng, tinh quặng, hoặc vật liệu tái chế mang đồng hoặc đồng-niken. Cụ thể hơn là chúng bao gồm: lò nấu chảy, hoạt động trong điều kiện oxy hóa nhẹ, sản xuất sten đồng, sten đồng-niken, hoặc hợp kim không tinh khiết, và xỉ; và, lò thổi để xử lý sten hoặc hợp kim không tinh khiết, hoạt động trong điều kiện oxy hóa, sản xuất kim loại thô và xỉ. Trong các hoạt động công nghiệp, xỉ lò nấu chảy sẽ chứa lượng sắt đáng kể khi hoạt động với quặng. Xỉ lò thổi sẽ chứa lượng đồng và/hoặc niken đáng kể. Xỉ này thông thường sẽ được tái chế vào lò nấu chảy để đảm bảo sản lượng đồng và niken toàn bộ cao. Xỉ lò nấu chảy có thể được loại bỏ hoặc tái sử dụng, ví dụ làm cốt liệu trong bê tông.

WO 2015/096945 đề xuất quy trình thu hồi đồng và niken từ pin ion lithi bằng cách thay thế một phần nguyên liệu nạp lò nấu chảy được sulfua hóa bằng pin ion lithi hoặc mảnh vụn của chúng. Nhờ có hàm lượng cacbon và kim loại nhôm cao của chúng, chúng thay thế cho nhiên liệu và khử các chất trong lò nấu chảy. Niken trong pin chủ yếu đưa ra ở sten, cùng với đồng. Cả hai kim loại có thể được thu hồi và tách riêng ở các bước tiếp theo, theo quy trình đã biết. Xỉ chứa sắt, và gần như không có niken. Do đó nó phù hợp với việc tái sử dụng sinh thái học.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Khuyết điểm thứ nhất của quy trình ở trên là nó thích hợp cho vật liệu chỉ có hàm lượng coban thấp. Không giống niken, coban về cơ bản đưa ra ở xỉ, ở dạng oxit kim loại. Sự phân bố chính xác trong các pha phụ thuộc vào tiềm năng oxy hóa khử trong suốt

quy trình. Coban là kim loại có giá trị cao mà tốt hơn là được thu hồi với sản lượng cao. Ngoài ra nó độc, đặc biệt là dưới dạng oxit. Với hai lý do này, lượng coban mà có thể dung chịu được trong xỉ lò nấu chảy rất thấp, và tốt hơn là nên giữ nguyên dưới 3000 ppm hoặc 0,3%, phụ thuộc vào pháp luật địa phương và việc tái sử dụng được dự tính.

Khuyết điểm này đặc biệt là đáng kể đối với pin thứ cấp ion lithi. Trong khi một số pin như pin gốc lithi-sắt-phosphat (LFP) và lithi-mangan-oxit (LMO) chứa ít coban hoặc không, pin phổ biến nhất như pin gốc lithi coban oxit (LCO) và lithi-niken-mangan-coban (NMC) chứa khoảng 5 đến 20% coban ở catot của chúng.

Khuyết điểm thứ hai của quy trình này được đề cập đến lượng nhôm oxit trong xỉ lò nấu chảy. Từ quan điểm thực tế, có tới 6% được coi là giới hạn trên. Nồng độ có thể được sử dụng càng cao, nhưng điểm nóng chảy tăng và độ nhớt của xỉ đòi hỏi nhiệt độ làm việc càng cao. Điều này có xu hướng làm giảm hiệu quả năng lượng và cuộc sống hữu ích của lò nấu chảy.

Khuyết điểm này lại đặc biệt là đáng kể đối với pin thứ cấp ion lithi. Nhôm oxit thực sự được tạo ra từ kim loại nhôm có mặt trong pin, dưới dạng tấm hỗ trợ cho các điện cực, hoặc làm vật liệu đóng hộp. Lượng pin tương đối mà có thể được bổ sung vào lượng nạp lò nấu chảy do đó bị giới hạn. Việc này dẫn đến sự pha loãng coban ở xỉ lò nấu chảy.

Do đó mục đích của sáng chế là thể hiện quy trình thay thế, phù hợp để tái chế vật liệu mang coban như pin thứ cấp lithi phổ biến nhất.

Hiện đã phát hiện ra rằng coban, không giống niken, khi được đưa trực tiếp vào lò thổi, sẽ đưa ra gần như hoàn toàn ở xỉ.

Ngoài ra, giới hạn 6% nhôm oxit trong xỉ lò nấu chảy, hạn chế số lượng pin mà có thể được nạp vào lò nấu chảy, có thể được bỏ qua trong xỉ lò thổi, như nhiệt độ làm việc của lò thổi thông thường cao hơn của lò nấu chảy. Điều này cho phép lượng pin tương đối cao trong lượng nạp, và nồng độ coban ở xỉ lò thổi.

Xỉ lò thổi vì vậy thu được mà tiềm tàng giàu coban hơn cái mà có thể ở xỉ lò nấu chảy. Xỉ này cũng chứa đồng dư. Nó không nên được tuần hoàn như vậy vào lò nấu chảy, mà được xử lý để thu hồi coban và đồng.

Theo đó, quy trình thu hồi coban từ vật liệu mang coban theo sáng chế, bao gồm các bước: cung cấp lò chuyển đổi; nạp các dạng xỉ và một hoặc nhiều sten đồng, sten đồng-niken, và hợp kim không tinh khiết vào lò, và tiêm khí oxy hóa để nấu chảy nguyên liệu nạp ở điều kiện oxy hóa, nhờ đó thu được dung dịch nấu chảy bao gồm pha kim loại thô, và xỉ mang coban; và, tách kim loại thô từ xỉ mang coban, khác biệt ở chỗ vật liệu mang coban được nạp vào lò.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ý nghĩa của lò chuyển đổi là lò phù hợp để điều khiển hoạt động chuyển hóa. Lò này thông thường kéo theo các cung cấp để tiêm khí oxy hóa như không khí, không khí được làm giàu hoặc oxy tinh khiết, vào kim loại nấu chảy. Lưu huỳnh được sulfua hóa, nếu có mặt, nhờ đó được oxy hóa thành lưu huỳnh dioxit. Ý nghĩa của sten là vật liệu được sulfua hóa như sulfua đồng và niken. Ý nghĩa của hợp kim không tinh khiết là hợp kim chứa đồng (“đồng đen”) và/hoặc niken, và cũng bao gồm các thành phần khác như sắt, antimon, và thiếc. Ý nghĩa của kim loại thô là pha kim loại như đồng thô hoặc đồng xộp, tùy ý chứa niken và các tạp chất kim loại khác. Khuôn xỉ thường chứa vôi và silic dioxit.

Việc nạp vật liệu mang coban nên được thực hiện trước khi hoạt động chuyển hóa thực sự bắt đầu, hoặc trong suốt hoạt động này. Các vật liệu này có thể được bổ sung vào các phần khác của lượng nạp hoặc khuôn xỉ, hoặc cuốn theo vào kim loại nấu chảy bằng phương tiện khí nén.

Sản lượng coban ở xỉ có thể được tối ưu hóa bằng cách điều chỉnh lượng khí oxy hóa trong suốt hoạt động chuyển hóa. Việc này cho phép thu hồi hơn 90% khối lượng coban có mặt ở vật liệu mang coban.

Quy trình đặc biệt là phù hợp để thu hồi coban từ vật liệu mang coban bao gồm pin thứ cấp, pin đã sử dụng, hoặc mảnh vụn của chúng. Nồng độ coban mà có thể được mong đợi một cách hợp lý trong xỉ khi làm việc ở điều kiện ưu tiên nằm trong khoảng từ 2% đến 20% khối lượng. Thuật ngữ mảnh vụn pin bao gồm pin cắt vụn, các phần pin được chọn sau khi ví dụ cắt, và nung pin.

Theo phương án khác, các bước xử lý được bao gồm để thu hồi coban và đồng từ xỉ. Việc thu hồi này có thể bao gồm (các) hoạt động ngâm chiết nước có tính axit hoặc bước khử việc nấu chảy.

Nên lưu ý rằng bước nấu chảy với sản xuất đồng hoặc sten đồng-niken, hoặc hợp kim không tinh khiết, và bước chuyển hóa với sản xuất kim loại thô từ đồng hoặc sten đồng-niken, hoặc hợp kim không tinh khiết, có thể được thực hiện ở thiết bị riêng, hoặc liên tiếp trong cùng thiết bị. Khi sử dụng cùng thiết bị, được thừa nhận rằng xỉ từ bước nấu chảy được rút ra trước khi bắt đầu bước chuyển hóa. Theo sáng chế, pin mang coban sau đó được nạp vào ở bước chuyển hóa. Ngoài ra, bước tùy ý thu hồi đồng và coban bao gồm bước khử sâu, như được giải thích ở lựa chọn thứ hai dưới đây, có thể lại được thực hiện bằng cách sử dụng cùng thiết bị.

Có một số lựa chọn đã biết để thu hồi coban và đồng từ xỉ lò thổi. Lựa chọn thứ nhất là xử lý thủy luyện kim, trong đó xỉ được ngâm chiết hoặc hòa tan. Các kim loại khác nhau, mà ở dưới đồng và coban dư sau đó được thu hồi theo quy trình đã biết như lọc, kết tủa và chiết xuất dung môi. Mục đích của bước hòa tan thủy luyện kim là để thu hồi chọn lọc kim loại có giá trị như đồng và coban; việc hòa tan đồng thời bất kỳ sắt và nhôm oxit tuy nhiên sẽ có ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả kinh tế của quy trình, vì việc tiêu thụ chất tăng (cả để hòa tan và loại bỏ dòng ra) và giá trị thấp của các tạp chất kim loại này.

Một số quy trình thủy luyện kim để hòa tan coban và đồng từ xỉ này được mô tả trong tài liệu. Deng (Waste Manag. Res. 2007 Oct; 25(5):440-81) báo cáo sự hòa tan không chỉ của coban và đồng, mà còn cả sắt từ xỉ mà đầu tiên được nung với axit sulfuric. Trong sơ đồ đề xuất, sắt được định giá là sắt sunfat (sau khi kết tinh). Quy trình hòa tan tương tự được đề xuất bởi Buluth (Waste Manag. Res. 2006 Apr; 24(2):118-242). Tài liệu này thể hiện rằng quy trình ngâm chiết axit sulfuric thông thường cho sản lượng đồng và coban hòa tan cao một chút hơn ngâm chiết nước của cùng xỉ sau khi nung axit sulfuric ở 200°C. Sukla (Hydrometallurgy, Volume 16, Issue 2, June 1986, Pages 153-165) cũng mô tả việc rửa nước xỉ mà được nung bằng axit sulfuric hoặc amoni sunfat, và báo cáo sản lượng ngâm chiết cho tất cả đồng, coban và sắt trên 90%.

Để loại trừ cả bước nung đất và hòa tan sắt, một số quy trình được báo cáo mà sử dụng việc ngâm chiết oxy hóa ở nồi hấp. Anand (Hydrometallurgy, Volume 10, Issue 3,

June 1983, Pages 305-312) mô tả quy trình mà được vận hành dưới áp suất sử dụng axit sulfuric pha loãng và thể hiện rằng ngay cả ở sản lượng coban và đồng cao, việc hòa tan đồng thời sắt có thể tránh được. Perederiy (“Dissolution of Valuable Metals from Niken Smelter Slags by Means of High Pressure Oxidative Acid Leaching”, PhD thesis by Ilya Perederiy, University of Toronto, 2011) đi đến kết luận tương tự và chứng minh rằng ở nhiệt độ đủ cao và áp suất oxy, sắt có thể được kết tủa dưới dạng hematit dạng tinh thể trong khi coban và đồng hòa tan.

Lựa chọn thứ hai là theo hỏa luyện kim học. Quy trình làm sạch xỉ riêng được ứng dụng, cho xỉ tiếp xúc với việc khử sâu, ví dụ sử dụng lò hồ quang dưới việc bổ sung cacbon. Quy trình này được mô tả ở “Recovery of cobalt from slag in a DC arc furnace at Chambishi, Zambia”, RT Jones et al., Copper Cobalt Nickel and Zinc Recovery conference, Victoria Falls, Zimbabwe, 16-18 July 2001. Quy trình khác để làm sạch xỉ dưới điều kiện khử nhiều được mô tả ở WO 2016/023778.

Bảng 1: Nguyên liệu nạp tham khảo vào lò nấu chảy, không có vật liệu mang coban (ví dụ so sánh 1)

Lò nấu chảy										
Đầu vào	Tốc độ nạp (t/h)	Chế phẩm (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Nguyên liệu nạp	100	18	25	0,6	20	-	-	-	-	-
								1	15	-
Chất trợ dung	20	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Đầu ra										
Sten	40	25	60	1,35	10,0	-	-	-	-	-
Xỉ	88,5	-	1,13	0,1		-	-	-	-	-
		-			23,2	-	-	1,13	39,5	-

Lò thổi										
Đầu vào	Tốc độ nạp (t/h)	Chế phẩm (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Sten	40	25	60	1,35	10	-	-	-	-	-
Chất trợ dung	2,5	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Đầu ra										
Xốp	24,0	-	98	2	-	-	-	-	-	-
Xi	10	-	4,8	0,6	-	-	-	-	-	-
		-			51,5	-	-	-	25	-

Ví dụ so sánh 1 này minh họa điều kiện hoạt động đối với lò nấu chảy và thiết bị lò thổi làm việc đi đôi với nhau để xử lý quặng được sulfua hóa đồng-sắt điển hình. Sten được tạo ra ở lò nấu chảy được nạp vào lò thổi. Pin không được bổ sung ở ví dụ này. Lò nấu chảy được vận hành ở nhiệt độ trung bình khoảng 1175°C.

Xi lò thổi vẫn chứa lượng đồng đáng kể và thường sẽ được tái chế vào lò nấu chảy. Nhôm oxit thấp một cách phù hợp trong xỉ lò nấu chảy, và không đáng kể trong xỉ lò thổi. Xỉ lò nấu chảy sạch và phù hợp để tái sử dụng. Lò thổi được vận hành ở nhiệt độ trung bình khoảng 1300°C.

Bảng 2: Nguyên liệu nạp tham khảo có vật liệu mang coban vào lò nấu chảy (ví dụ so sánh 2)

Lò nấu chảy										
Đầu vào	Tốc độ nạp (t/h)	Chế phẩm (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
	100	18	25	0,6	20	-	-	-	-	-

Nguyên liệu nạp								1	5	1	-
Chất trợ dung	25	-	-	-	-	-	-	-	100	-	
Pin	20	-	10	4	14	10	2	12	0	-	4,1
					-		-	-			
Đầu ra											
Sten	43,76	25	59,2	2,88	10,4	0,91	-	-	-	-	-
Xi	104,3	-	1,04	0,13	-	2,05	-	-	-	-	-
		-			22,5		0,495	5,31	38,4	0,786	

Lò thổi										
Đầu vào	Tốc độ nạp (t/h)	Chế phẩm (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Sten	43,76	25	59,23	2,88	10,4	0,91	-	-	-	-
Chất trợ dung	2,9	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Đầu ra										
Xốp	26,6	-	95,4	4,64	-	-	-	-	-	-
Xi	11,36	-	4,56	0,22	-	-	-	-	-	-
		-			51,6	4,48	-	-	25,5	-

Ví dụ so sánh 2 này minh họa điều kiện làm việc điển hình đối với lò nấu chảy và thiết bị lò thổi xử lý quặng được sulfua hóa đồng-sắt tương tự với ví dụ so sánh 1, tuy nhiên có sự khác biệt là pin thứ cấp ion lithi mang coban được nạp vào lò nấu chảy. Sten được tạo ra ở lò nấu chảy được nạp vào lò thổi. Nhiệt độ hoạt động theo ví dụ 1.

Nhôm oxit trong xỉ lò nấu chảy có lượng hơn 5%, hình vẽ chỉ ra rằng lượng pin trong nguyên liệu nạp ngược lại giới hạn trên của nó.

Coban vì vậy được pha loãng trong xỉ lò nấu chảy và trong xỉ lò thổi, ở nồng độ tạo ra việc thu hồi đặc biệt là khó khăn và đắt.

Bảng 3: Nguyên liệu nạp tham khảo có vật liệu mang coban vào lò thổi (ví dụ theo sáng chế)

Lò nấu chảy										
Đầu vào	Tốc độ nạp (t/h)	Chế phẩm (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Nguyên liệu nạp	100	18	25	0,6	20	-	-	-	-	-
								1	15	-
Chất trợ dung	20	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Đầu ra										
Sten	40	25	60	1,35	10,0	-	-	-	-	-
Xỉ	88,5	-	1,13	0,1		-	-	-	-	-
		-			23,3	-	-	1,13	39,5	-

Lò thổi										
Đầu vào	Tốc độ nạp (t/h)	Chế phẩm (%)								
		S	Cu	Ni	Fe	Co	Mn	Al	Si	Li
					(FeO)	(CoO)	(MnO)	(Al ₂ O ₃)	(SiO ₂)	(Li ₂ O)
Sten	40	25	60	1,35	10	-	-	-	-	-
Chất trợ dung	4,3	-	-	-	-	-	-	-	100	-

Pin	20	-	10	4	14	10	2	12	0	-
					-		-	-		4,1
Đầu ra										
Xốp	26,2	-	95,1	4,9	-	-	-	-	-	-
Xi	28,9	-	3,60	0,19	-	-	-	-	-	-
		-			30,2	8,79	1,78	15,7	14,9	2,83

Ví dụ này theo sáng chế minh họa điều kiện làm việc điển hình đối với lò nấu chảy và thiết bị lò thổi xử lý quặng được sulfua hóa đồng-sắt tương tự với ví dụ so sánh 1 và 2, tuy nhiên có sự khác biệt là pin thứ cấp ion lithi mang coban được nạp vào lò thổi thay cho lò nấu chảy. Sten được tạo ra ở lò nấu chảy cũng được nạp vào lò thổi. Nhiệt độ hoạt động theo ví dụ 1 và 2.

Nhôm oxit thấp một cách phù hợp trong xỉ lò nấu chảy, nhưng có lượng 15,7% trong xỉ lò thổi. Như được giải thích ở trên, nồng độ nhôm oxit cao này chấp nhận được với điều kiện thường thấy ở lò thổi.

Xi lò nấu chảy không chứa coban, coban hiện được cô đặc với lượng thấp của xỉ lò thổi. Nó phù hợp để tái sử dụng sinh thái học. Việc thu hồi coban mang lại lợi nhuận từ xỉ lò thổi được nêu ra có thể.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình thu hồi coban từ vật liệu mang coban, bao gồm các bước:
 - cung cấp lò chuyển đổi;
 - nạp khuôn xỉ và một hoặc nhiều trong số sten đồng, sten đồng-niken, và hợp kim không tinh khiết vào lò, và phun khí oxy hóa để nấu chảy nguyên liệu nạp ở điều kiện oxy hóa, nhờ đó thu được dung dịch nấu chảy bao gồm pha kim loại thô, và xỉ mang coban; và,
 - tách pha kim loại thô từ xỉ mang coban;
 khác biệt ở chỗ vật liệu mang coban được nạp vào lò, hơn 90% khối lượng coban có mặt trong vật liệu mang coban được thu hồi trong xỉ mang coban, bằng cách điều chỉnh lượng khí oxy hóa, và vật liệu mang coban bao gồm pin thứ cấp, pin đã sử dụng, hoặc mảnh vụn của chúng.
2. Quy trình thu hồi coban từ vật liệu mang coban theo điểm 1, coban ở xỉ có lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 20% khối lượng.
3. Quy trình thu hồi coban từ vật liệu mang coban theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 hoặc 2, còn bao gồm các bước thu hồi coban và đồng từ xỉ.
4. Quy trình thu hồi coban từ vật liệu mang coban theo điểm 3, khác biệt ở chỗ các bước thu hồi coban và đồng từ xỉ này bao gồm hoạt động ngâm chiết nước có tính axit.
5. Quy trình thu hồi coban từ vật liệu mang coban theo điểm 3, khác biệt ở chỗ các bước thu hồi coban và đồng từ xỉ này bao gồm hoạt động nấu chảy khử.