



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

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

(11)



1-0039202

(51)⁷ C22B 3/08; C22B 7/04; C22B 26/12

(13) B

(21) 1-2019-06143

(22) 26/03/2018

(86) PCT/EP2018/057569 26/03/2018

(87) WO 2018/184876 11/10/2018

(30) 17165533.5 07/04/2017 EP

(45) 25/03/2024 432

(43) 30/01/2020 382A

(73) UMICORE (BE)

Rue du Marais 31, B-1000 Brussels, Belgium

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

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

(54) QUY TRÌNH THU HỒI LITHI

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tăng cường thu hồi lithi từ các sản phẩm cũng chứa nhôm. Ví dụ về sản phẩm luyện kim này là xỉ luyện kim thu được khi tái chế pin ion lithi hoặc các sản phẩm có nguồn gốc từ pin ion lithi bằng cách sử dụng quy trình nấu chảy hòa luyện kim. Việc ngâm chiết xỉ này bằng axit, sau đó trung hoà để kết tủa nhôm dẫn đến hiệu suất lithi thấp do lithi có xu hướng đồng kết tủa với nhôm. Sáng chế đề xuất quy trình trong đó nhôm được kết tủa một cách chọn lọc bằng cách sử dụng nguồn phosphat ở độ pH được kiểm soát tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 4.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tăng cường thu hồi lithi từ các sản phẩm cũng chứa nhôm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ví dụ về sản phẩm luyện kim là xỉ luyện kim thu được khi tái chế pin ion lithi hoặc các sản phẩm có nguồn gốc từ pin ion lithi bằng cách sử dụng quy trình nấu chảy hòa luyện kim. Pin và chất trợ dung tạo xỉ được nấu chảy cùng nhau ở nhiệt độ cao. Thép oxy được chọn để dẫn đến sự hình thành pha kim loại coban-niken-đồng, và xỉ. Các thành phần dễ bị oxy hoá hơn, ở dưới lithi, có mặt trong xỉ. Phân đoạn hữu cơ trong pin được nhiệt phân một cách hiệu quả, và các chất dễ bay hơi còn lại được giữ trong hệ thống tinh chế khí thải.

Các ví dụ khác về sản phẩm luyện kim thích hợp nêu trên là một số hợp kim của lithi và nhôm tính năng cao và chất trợ dung hàn.

Việc thu hồi lithi từ các sản phẩm này đã được nghiên cứu nhưng còn phức tạp và tốn kém.

Theo các quy trình đã biết, xỉ được ngâm chiết trong điều kiện axit. Sau đó thu dịch ngâm chiết có chứa phần lớn lithi. Nhôm trong xỉ hoà tan một phần, gây ra các vấn đề như sự kết tủa của lithi aluminat và sự hình thành các vảy nhôm hydroxit có xu hướng hấp phụ lithi. Hiện tượng này có thể làm giảm nghiêm trọng hiệu suất thu hồi lithi.

CN105907983 (A) cũng đề xuất phương pháp chiết lithi từ xỉ. Xỉ được hoà tan trong axit sulfuric trong điều kiện loãng, để ngăn ngừa sự kết tủa của lithi aluminat khi dung dịch được trung hoà đến độ pH bằng khoảng 6. Dịch lọc cần được cô đặc bằng cách làm bay hơi hầu hết nước trước khi được xử lý thêm để thu hồi lithi. Mặc dù là khả thi về mặt kỹ thuật, nhưng quy trình này đặc biệt tốn kém. Ngoài ra, cần lượng

đáng kể các chất phản ứng cho việc trung hoà và tinh chế, và dẫn đến việc tạo thành thạch cao, mà không thể tận dụng được giá trị của nó.

WO2011141297 (A1) đề xuất việc sử dụng xỉ chứa lithi được tạo ra từ việc xử lý hóa luyện kim pin ion lithi để làm phụ gia trong bê tông. Phương pháp này tận dụng các đặc tính có lợi của lithi để làm giảm phản ứng của các kim loại kiềm trong bê tông. Phương pháp này đề xuất việc sử dụng có ý nghĩa của lithi có mặt trong xỉ như vậy, nhưng không đưa đến sự thu hồi thực sự lithi để tái sử dụng trong các lĩnh vực khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đối với nhiều vật liệu, và cụ thể là xỉ hóa luyện kim, cả nhôm và lithi đều ngậm chiết cùng nhau trong môi trường axit. Ngoài ra, cả hai thành phần này đều có xu hướng đồng kết tủa trong khi tinh chế dung dịch ngậm chiết. Do đó, mục đích chính của quy trình theo sáng chế là làm nghèo dung dịch ngậm chiết trong nhôm, mà không ảnh hưởng đến lithi. Sau đó, lithi có thể được kết tủa dưới dạng thành phần tương đối tinh khiết từ dịch ngậm chiết.

Sáng chế đề xuất quy trình thu hồi lithi từ các vật liệu theo các sản phẩm đã được đề cập trên đây, bao gồm các bước sau:

- tùy ý làm giảm kích thước của vật liệu, cụ thể khi xử lý với xỉ;
- ngậm chiết sản phẩm luyện kim bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch nước axit sulfuric ở độ pH=3 hoặc thấp hơn, nhờ đó thu được phần cặn chứa các hợp chất không hoà tan, và dịch ngậm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm;
- tùy ý trung hoà dịch ngậm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm đến độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 4, nhờ đó làm kết tủa phần cặn chứa phần nhôm thứ nhất, và thu được dịch ngậm chiết thứ hai chứa lithi;
- thêm nguồn ion phosphat vào dịch ngậm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm, hoặc, vào dịch ngậm chiết thứ hai chứa lithi và nhôm với điều kiện đã thực hiện việc tùy ý trung hoà dịch ngậm chiết thứ nhất, nhờ đó làm kết tủa phần cặn chứa phần nhôm thứ hai, và thu được dịch ngậm chiết thứ ba chứa lithi;

- tùy ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ ba chứa lithi và nhôm đến độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4, nhờ đó làm kết tủa phần cặn chứa phần nhôm thứ ba, và thu được dịch ngâm chiết thứ tư chứa lithi; và,
- tách phần cặn chứa phần nhôm thứ hai từ dịch ngâm chiết thứ ba bằng cách lọc, hoặc tách phần cặn chứa phần nhôm thứ ba từ dịch ngâm chiết thứ tư bằng cách lọc với điều kiện đã thực hiện việc tùy ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ ba.

Mô tả chi tiết sáng chế

Việc tùy ý làm giảm kích thước là có lợi cho việc tăng cường động lực học ngâm chiết. Các kỹ thuật khác nhau có thể được sử dụng để làm giảm kích thước của xi. Để đạt được động lực học ngâm chiết nhanh, kích thước hạt (d_{50}) được mong muốn là nhỏ hơn 250 μm . Kích thước hạt lớn hơn sẽ làm tăng thời gian ngâm chiết.

Việc ngâm chiết sản phẩm chứa lithi thường được thực hiện trong điều kiện êm dịu để tối đa hóa hiệu suất lithi đồng thời tránh sự đồng hoà tan của nhôm. Nhiệt độ trên 50°C được ưu tiên, bởi vì nhiệt độ này sẽ làm tăng tốc động lực học hoà tan. Tuy nhiên, không cần phải thực hiện việc ngâm chiết trong bình áp suất. Bước ngâm chiết phải được thực hiện ở độ pH=3 hoặc thấp hơn, để đảm bảo hiệu suất ngâm chiết tốt đối với lithi. Trong dải pH nằm trong khoảng từ 1 đến 3, hiệu suất ngâm chiết tốt đối với lithi có thể được kết hợp với một số mức độ chọn lọc đối với nhôm.

Việc tùy ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ nhất cho phép sự kết tủa của phần nhôm thứ nhất trong phần cặn. Phosphat thường đắt hơn các chất trung hoà thông thường như vôi hoặc đá vôi. Do đó, việc loại bỏ trước một phần nhôm hoà tan bằng cách sử dụng các chất trung hoà thông thường mang lại lợi ích về kinh tế so với chi làm kết tủa nhôm bằng cách thêm phosphat trong bước tiếp theo. Nhôm bắt đầu kết tủa ở độ pH=2; tuy nhiên không nên vượt quá độ pH=4 trong bước tùy ý này bởi vì điều này có thể dẫn đến làm tổn thất lithi do sự đồng kết tủa. Việc trung hoà thường được thực hiện ở độ pH dưới 3, để tránh sự đồng kết tủa của lithi ở giá trị pH cao hơn. Đáng chú ý là việc trung hoà dung dịch ngâm chiết có thể còn được thực hiện bằng cách sử dụng, ví dụ, chính bản thân xi chứa lithi, miễn sao chọn được độ pH của việc trung hoà

để hòa tan đủ tỷ lệ phần trăm lithi có mặt trong xỉ. Độ pH dưới 3 là đủ.

Việc loại bỏ thêm phần nhôm hoà tan được thực hiện bằng cách thêm nguồn phosphat thích hợp vào dung dịch chứa lithi. Lượng phosphat được thêm tốt hơn là tỷ lượng với lượng nhôm hoà tan. Các nguồn phosphat thích hợp là H_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , Li_3PO_4 , cũng như các phosphat của NH_4 , K và Ca, và bùn phosphat.

Việc tùy ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ ba cho phép sự kết tủa của phần nhôm thứ ba trong phần cặn. Lựa chọn này là có lợi khi việc thêm phosphat được thực hiện ở độ pH quá thấp, hoặc khi sử dụng nguồn phosphat có tính axit như axit phosphoric. Sự kết tủa của phần nhôm thứ hai nêu trên trong khi thêm phosphat do đó sẽ không hoàn toàn bởi vì độ tan của nhôm phosphat phụ thuộc nhiều vào độ pH. Phần nhôm còn lại này có thể được kết tủa bằng cách tăng độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4 bằng cách sử dụng chất trung hoà thông thường như nêu trên đây. Thông thường, ít hơn 1 mg/L Al sẽ có mặt trong dung dịch sau khi trung hoà đến độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4.

Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng việc có thể thêm xen kẽ bước tách rắn-lỏng sau mỗi bước dẫn đến sự hình thành của chất kết tủa, để tách các phần cặn khác nhau ra khỏi nhau. Việc tách này là hoàn toàn tùy ý và không làm thay đổi đáng kể quy trình đã xác định.

Do đó, bản chất của quy trình này là thêm anion phosphat vào dịch ngâm chiết, với lượng ít nhất là tỷ lượng với nhôm hoà tan, và kiểm soát độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 4, tốt hơn là từ 3 đến 4, nhờ đó làm kết tủa nhôm phosphat, mà có thể được tách khỏi dịch ngâm chiết.

Đặc trưng đáng chú ý của sáng chế rõ ràng là sự hình thành của nhôm phosphat được ưu tiên hơn so với sự kết tủa không mong muốn của lithi aluminat. Do đó, có thể tránh được sự tổn thất đáng kể của lithi trong khi nhôm về cơ bản được loại bỏ khỏi dung dịch.

Sau khi loại bỏ nhôm, việc tinh chế thêm dung dịch lithi có thể được thực hiện

bằng các quy trình đã biết. Các quy trình này có thể bao gồm thủy phân, làm bay hơi và cô đặc, loại bỏ magie và canxi bằng sự kết tủa cacbonat. Cuối cùng, lithi cacbonat tinh khiết có thể được điều chế, ví dụ, bằng cách cho dung dịch đã tinh chế phản ứng với natri cacbonat.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 mô tả sự đồng hoà tan của nhôm trong khi ngâm chiết xi lithi.

Xi chứa khoảng 2,5% Li được đưa vào thử nghiệm ngâm chiết để đánh giá khả năng ngâm chiết của lithi. Khoảng 300 g xi được nghiền nhỏ lại trong 1,0 L nước, và huyền phù đặc được gia nhiệt đến 70°C. Ngay khi đạt đến nhiệt độ này, H₂SO₄ được thêm từ từ để axit hoá huyền phù đặc và hoà tan lithi. Việc định lượng H₂SO₄ được thực hiện sao cho độ axit của huyền phù đặc đạt đến độ pH=4. Sau khi cân bằng trong khoảng thời gian 12 giờ ở độ pH=4, lấy mẫu huyền phù đặc đầu tiên. Sau đó, độ pH của huyền phù đặc được làm giảm thêm theo từng bước và sau mỗi lần điều chỉnh độ pH, huyền phù đặc được làm cân bằng trong ít nhất 12 giờ trước khi lấy mẫu.

Tiến hành lọc và rửa tất cả các mẫu đã lấy ở độ pH bằng 3, 2,5, 2, và 1. Cả dịch lọc, nước rửa và phần cặn đều được phân tích về Li cũng như về các chất tạo xi điển hình là Ca, Si và Al. Tổng quan về các thành phần trong dịch lọc và hiệu suất ngâm chiết của kim loại tính toán được thể hiện trong Bảng 1.

Kết quả cho thấy rằng phần lớn lithi có thể đã được hoà tan ở độ pH=2,5. Không may là, sự đồng hoà tan của Al là đáng kể ở độ pH này. Do đặc tính bất lợi này của Al, dịch lọc thu được ở vùng pH thấp chứa nhiều Al đáng kể hơn so với Li.

Kết luận có thể được rút ra là với loại xi này, không thể kết hợp hiệu suất ngâm chiết Li tốt với tính chọn lọc tốt đối với Al. Điều này có nghĩa là hiệu suất ngâm chiết Li cao nhất thiết sẽ dẫn đến sự có mặt của lượng lớn Al không mong muốn trong dung dịch.

Bảng 1. Các thành phần và hiệu suất theo sự thay đổi của độ pH khi ngâm chiết xi

	Dịch lọc (g/L)	Hiệu suất ngâm chiết (%)
--	----------------	--------------------------

	Li	Ca	Si	Al	Li	Ca	Si	Al
Độ pH của mẫu								
4,0	2,6	0,62	0,29	0,07	30	1	1	0
3,0	3,7	0,72	0,28	3,5	46	1	1	7
2,5	5,8	0,73	0,29	27	96	1	1	60
2,0	5,5	0,62	0,38	31	97	1	1	73
1,0	5,3	0,59	0,53	26	98	1	2	86

Ví dụ 2 thể hiện cách thức Al có thể được kết tủa một cách có chọn lọc ra khỏi dung dịch khi sử dụng phosphat.

Dung dịch tổng hợp chứa 20 g/L Li, 10 g/L Al và 3 g/L Fe^{2+} được điều chế bằng cách sử dụng Li_2CO_3 và muối sulfat của Al và Fe. H_2SO_4 được thêm để thu được dung dịch axit ở độ pH=1,5. Sau đó, 145 g natri phosphat rắn ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) được thêm vào 1,0 L dung dịch tổng hợp nêu trên; lượng thêm này đại diện cho tỷ lượng 100% đối với lượng Al trong dung dịch.

Bảng 2. Các thành phần theo sự thay đổi của độ pH khi kết tủa với phosphat

		Li	Al	PO_4^{3-}	Fe
Dung dịch ban đầu	(g/L)	20	10	0	3
Độ pH của mẫu					
2,6	Dịch lọc (g/L)	16	8,6	31	2,6
	Phần cặn (%)	< 0,05	17		1
3	Dịch lọc (g/L)	15	0,7	3,1	2,1
	Phần cặn (%)	< 0,05	18		0,4
4	Dịch lọc (g/L)	14	0,005	< 0,3	2,1
	Phần cặn (%)	< 0,05	19		0,5

Ngay khi thêm natri phosphat, độ pH tăng nhẹ, nhưng NaOH được sử dụng để trung hoà thêm dung dịch đến độ pH=2,6, sau đó lấy mẫu thử nhất.

Tiếp theo, độ pH được làm tăng thêm đến độ pH bằng 3 và 4 để kiểm tra đặc tính của các kim loại khác nhau được quan tâm. Từng mẫu trong ba mẫu được lọc và rửa, sau đó cả dịch lọc và phần cặn đều được phân tích. Kết quả phân tích được đưa ra

trong Bảng 2.

Từ các kết quả này, rõ ràng rằng chỉ một lượng giới hạn của Al kết tủa ở độ pH=2,6. Việc loại bỏ trở nên hiệu quả hơn ở độ pH cao hơn và nồng độ Al còn lại là thấp bằng 5 mg/L ở độ pH=4,0. Phân tích hoá học phần cặn cho thấy hàm lượng Li còn lại là dưới giới hạn phát hiện 500 ppm trong tất cả các trường hợp. Điều này chỉ ra một cách rõ ràng rằng không có Li bị tổn thất vào bánh chứa alumin. Cuối cùng, các phân tích Fe khác nhau cho thấy ít hơn 10% kim loại này có mặt trong phần cặn.

Kết luận quan trọng có thể được rút ra từ thử nghiệm này là như sau: khi Al được loại bỏ ra khỏi dung dịch dưới dạng chất kết tủa $AlPO_4$, thì không gặp phải sự tổn thất đáng kể của Li.

Ví dụ 3 thể hiện cách Al có thể được loại bỏ một cách có chọn lọc ra khỏi dịch lọc của công đoạn ngâm chiết xi khi sử dụng Na_3PO_4 làm nguồn phosphat.

Phần đầu tiên trong ví dụ 3 được thực hiện theo cách giống với phần đầu tiên trong ví dụ 1: khoảng 300 g xi chứa Li được nghiền nhỏ lại trong 1,0 L nước và huyền phù đặc được gia nhiệt đến 70°C. Ngay khi đạt đến nhiệt độ này, H_2SO_4 được thêm từ từ để axit hoá huyền phù đặc và hoà tan Li. Việc định lượng H_2SO_4 được thực hiện sao cho để ổn định độ pH ở 2,5. Sau 5 giờ, không còn axit được tiêu thụ và công đoạn ngâm chiết được dừng lại. Huyền phù đặc được lọc và phân tích hoá học đã cho thấy rằng 6,8 g/L Li và 24 g/L Al có mặt trong dung dịch ngâm chiết. Hiệu suất ngâm chiết là 94% và 47% tính được cho Li và Al.

Khoảng 500 mL dịch lọc được pha loãng một chút và được gia nhiệt đến 90°C và Na_3PO_4 được thêm từ từ làm nguồn phosphat để kết tủa Al. Tính toán được lượng Na_3PO_4 tỷ lệ được yêu cầu là 73 g. Sau khi lượng này được thêm, độ pH được tăng lên đến 3,9. Huyền phù đặc được để yên cho cân bằng trong khoảng 3 giờ trước khi nó được lọc. Sau đó, phần cặn được rửa và cả dịch lọc và phần cặn đều được phân tích. Dịch lọc được thấy là chứa ít hơn 10 mg/L Al. Từ các phân tích hoá học đối với phần cặn, tính được tổn thất của lithi là nhỏ hơn 1%.

Kết quả từ ví dụ này cho thấy lượng Al tương đối lớn có thể được kết tủa từ

dịch lọc ngâm chiết xỉ với tính chọn lọc cao đối với lithi khi nguồn phosphat thích hợp được sử dụng làm chất kết tủa.

Ví dụ 4 thể hiện cách thức xỉ chứa Li và nguồn phosphat thích hợp có thể được sử dụng trong một quy trình.

Dung dịch tổng hợp chứa 18 g/L Li và 50 g/L H_2SO_4 được gia nhiệt đến 70°C và được trung hoà đến $\text{pH}=2,5$ bằng cách sử dụng xỉ chứa Li đã nghiền. Sau khi phân đoạn không hoà tan được loại bỏ bằng cách lọc, dịch lọc được phân tích là chứa 19,1 g/L Li, và 6,2 g/L Al.

Để làm kết tủa toàn bộ Al ra khỏi dung dịch, lượng tỷ lệ là 38 g Na_3PO_4 được thêm vào 1,0 L dung dịch ngâm chiết. Sau đó, dung dịch này được trung hoà thêm đến $\text{pH}=4,1$, và thực hiện lọc thêm. Dịch lọc được phân tích là chứa ít hơn 10 mg/L Al.

Kết quả thu được từ thử nghiệm này cho thấy có thể sử dụng kết hợp xỉ chứa Li và nguồn phosphat thích hợp, trong trường hợp này là Na_3PO_4 , để trung hoà một cách hiệu quả dung dịch có tính axit mà thường gặp phải trong xử lý spodumen.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình thu hồi lithi từ sản phẩm luyện kim chứa lithi và nhôm bao gồm các bước:
 - ngâm chiết sản phẩm luyện kim bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch nước axit sulfuric ở độ pH=3 hoặc thấp hơn, nhờ đó thu được phần cặn chứa các hợp chất không hoà tan, và dịch ngâm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm;
 - tuỳ ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm đến độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 4, nhờ đó làm kết tủa phần cặn chứa phần nhôm thứ nhất, và thu được dịch ngâm chiết thứ hai chứa lithi;
 - thêm nguồn phosphat vào dịch ngâm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm, hoặc, vào dịch ngâm chiết thứ hai chứa lithi và nhôm với điều kiện đã thực hiện việc tuỳ ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ nhất, nhờ đó làm kết tủa phần cặn chứa phần nhôm thứ hai, và thu được dịch ngâm chiết thứ ba chứa lithi;
 - tuỳ ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ ba chứa lithi và nhôm đến độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4, nhờ đó làm kết tủa phần cặn chứa phần nhôm thứ ba, và thu được dịch ngâm chiết thứ tư chứa lithi; và
 - tách phần cặn chứa phần nhôm thứ hai từ dịch ngâm chiết thứ ba bằng cách lọc, hoặc, tách phần cặn chứa phần nhôm thứ ba từ dịch ngâm chiết thứ tư bằng cách lọc với điều kiện đã thực hiện việc tuỳ ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ ba.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó, sau bước ngâm chiết và trước bước thêm nguồn phosphat, dịch ngâm chiết thứ nhất chứa lithi và nhôm được tách bằng cách lọc.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó, sau bước tuỳ ý trung hoà dịch ngâm chiết thứ nhất và trước bước thêm nguồn phosphat, dịch ngâm chiết thứ hai chứa lithi và nhôm được tách bằng cách lọc.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó lithi được kết tủa từ dịch ngâm chiết thứ tư và được tách bằng cách lọc.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó sản phẩm luyện kim là xỉ luyện kim.