



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ  
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ  
(51)<sup>2022.01</sup> C22B 26/12; C22B 3/22; C22B 3/44; (13) B  
C22B 3/06



1-0051415

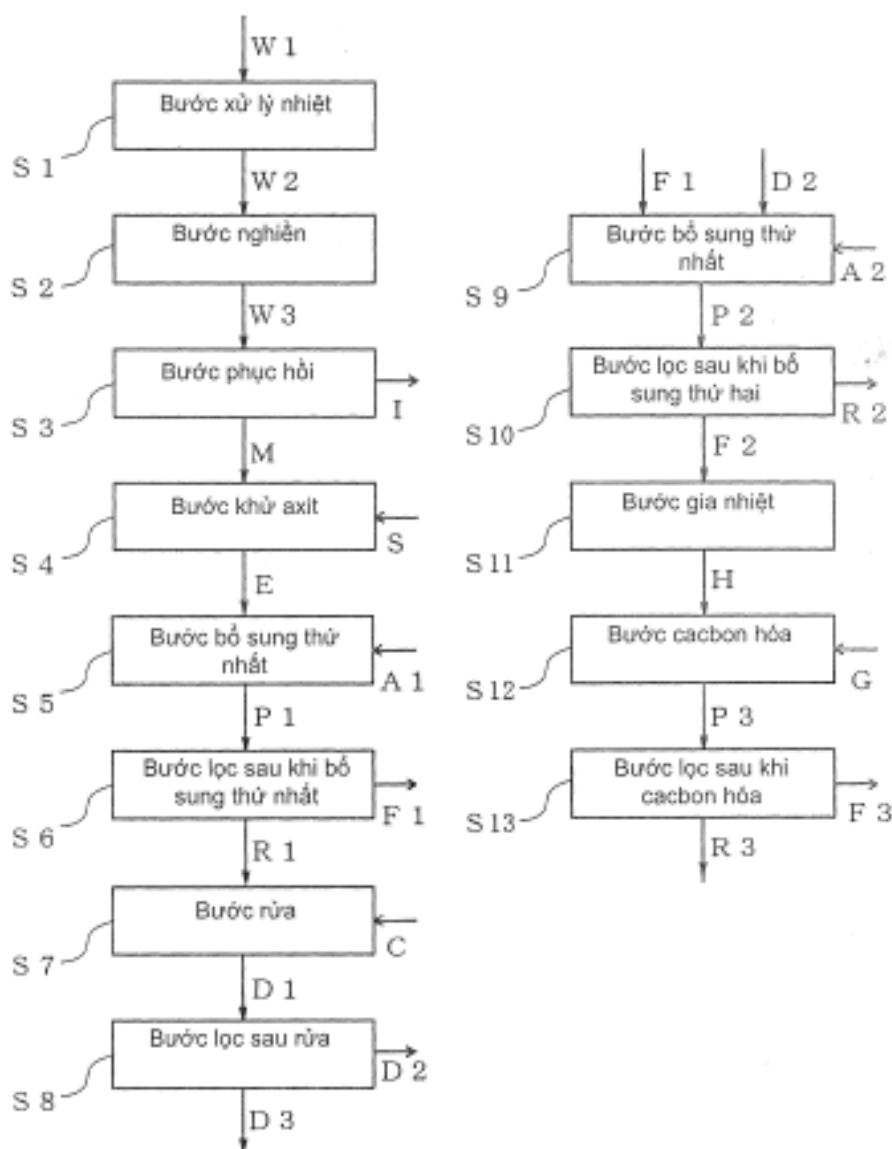
- 
- (21) 1-2023-05476 (22) 08/02/2022  
(86) PCT/JP2022/004930 08/02/2022 (87) WO 2022/176712 25/08/2022  
(30) 2021-023221 17/02/2021 JP  
(45) 25/09/2025 450 (43) 25/01/2024 430A  
(73) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION (JP)  
2-3, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1008117, Japan  
(72) KURAMOCHI Kenta (JP); MIYAZAKI Atsushi (JP); MURAOKA Hiroki (JP).  
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)
- 

- (54) PHƯƠNG PHÁP PHỤC HỒI VÀ THIẾT BỊ PHỤC HỒI LI

(21) 1-2023-05476

(57) Phương pháp phục hồi Li bao gồm: bước khử axit bằng cách thêm axit vào xỉ pin để sản xuất dung dịch lọc; bước bổ sung thứ nhất bằng cách thêm hàm lượng Ca vào dung dịch lọc để sản xuất sản phẩm được xử lý thứ nhất; bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất để lọc sản phẩm được xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất và phần còn lại sau xử lý thứ nhất; bước bổ sung thứ hai bằng cách thêm natri cacbonat vào dịch lọc sau xử lý thứ nhất để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ hai; bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai để lọc sản phẩm sau xử lý thứ hai cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ hai và phần còn lại sau xử lý thứ hai; gia nhiệt dịch lọc sau xử lý thứ hai; thổi cacbon đioxit vào trong dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ ba; và bước lọc sau khi cacbon hóa để lọc sản phẩm sau xử lý thứ ba cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ ba và phần còn lại sau xử lý thứ ba.

FIG. 1



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp phục hồi Li và thiết bị phục hồi Li.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong các tài liệu sáng chế sau, nó được mô tả là công nghệ mà axit được thêm vào xpi pin được phục hồi từ chất thải pin lithi-ion để sản xuất dung dịch lọc, natri hidroxit hoặc canxi hidroxit (chất phụ gia) được thêm vào dung dịch lọc để sản xuất sản phẩm được xử lý, sản phẩm được xử lý được tách pha rắn-lỏng để tách dịch lọc (dung dịch hòa tan lithi) từ phần còn lại, và hàm lượng Li được chứa trong dịch lọc được cacbon hóa và được phục hồi.

Tuy nhiên, trong công nghệ được mô tả trong Tài liệu sáng chế 1 bên dưới, khi natri hidroxit được sử dụng làm chất phụ gia, một lượng lớn của hàm lượng Na được trộn trong đó, để lượng rửa của hàm lượng Na trong quá trình sản xuất của lithi cacbonat tăng lên. Mặt khác, khi canxi hidroxit được sử dụng làm chất phụ gia, hàm lượng Ca được cacbon hóa cùng với hàm lượng Li trong quá trình sản xuất của lithi cacbonat, và canxi cacbonat không tan được trộn vào trong lithi cacbonat được sản xuất từ dịch lọc này. Do đó, rất khó để sử dụng hiệu quả hàm lượng Li được phục hồi. Ngoài ra, trong Tài liệu sáng chế 2, khi canxi hidroxit được sử dụng làm chất phụ gia, hàm lượng Ca được loại bỏ bằng cách cacbon hóa và hòa tan lại, kết tủa hàm lượng Ca, và tách pha rắn-lỏng, và quy trình rất phức tạp.

Danh sách trích dẫn

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1

Đơn sáng chế chưa được thẩm định nội dung Nhật Bản, Công bố lần thứ nhất số 2019-160429 (A)

Tài liệu sáng chế 2

Đơn sáng chế chưa được thẩm định nội dung Nhật Bản, Công bố lần thứ nhất số 2019-11518 (A)

## Bản chất kỹ thuật của sáng chế

### Vấn đề kỹ thuật

Mục tiêu của sáng chế là để tách và phục hồi hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin từ hàm lượng Na và hàm lượng Ca được chứa trong chất phụ gia.

### Giải pháp cho vấn đề

Phương pháp phục hồi Li theo một khía cạnh của sáng chế (sau đây, được gọi là "phương pháp phục hồi Li của sáng chế") bao gồm: bước khử axit bằng cách thêm axit vào xỉ pin chứa hàm lượng Li để sản xuất dung dịch lọc; bước bổ sung thứ nhất bằng cách thêm chất phụ gia thứ nhất chứa hàm lượng Ca vào dung dịch lọc và trung hòa dung dịch lọc để sản xuất sản phẩm được xử lý thứ nhất; bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất để lọc sản phẩm được xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất chứa hàm lượng Li và phần còn lại sau xử lý thứ nhất; bước bổ sung thứ hai bằng cách thêm chất phụ gia thứ hai chứa natri cacbonat vào dịch lọc sau xử lý thứ nhất để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ hai; bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai để lọc sản phẩm sau xử lý thứ hai cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Li và hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Ca; bước gia nhiệt để gia nhiệt dịch lọc sau xử lý thứ hai; bước cacbon hóa để thổi cacbon đioxit vào trong dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt hoặc thêm cacbonat vào dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ ba; và bước lọc sau khi cacbon hóa để lọc sản phẩm sau xử lý thứ ba cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Li.

Theo phương pháp phục hồi Li của các khía cạnh được mô tả ở trên, hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin có thể được tách ra từ hàm lượng Na và hàm lượng Ca được chứa trong chất phụ gia, và được phục hồi. Về điểm này, phần mô tả cụ thể như sau.

Theo phương pháp phục hồi Li của các khía cạnh được mô tả ở trên, sự trung hòa được thực hiện với chất phụ gia thứ nhất chứa Ca, để sự trung hòa có thể được thực hiện với chi phí thấp hơn so với trường hợp sử dụng muối Na, và hỗn hợp của Na, mà rất khó để tách ra khỏi Li, có thể được tránh. Natri cacbonat được sử dụng làm chất phụ gia thứ hai để loại bỏ Ca có nguồn gốc từ chất phụ gia thứ nhất chứa muối Ca; tuy nhiên, lượng được Na được thêm vào nhỏ hơn lượng muối Na được yêu cầu cho sự trung hòa. Do đó,

lượng phân tách Li và Na có thể bị ngăn lại.

Ngoài ra, theo phương pháp phục hồi Li của các khía cạnh được mô tả ở trên, có thể tách hiệu quả chỉ hàm lượng Ca (mà đã được chứa trong chất phụ gia thứ nhất) được chứa trong dịch lọc sau xử lý thứ nhất trong bước bổ sung thứ hai. Lý do là natri cacbonat với độ hòa tan cao được sử dụng làm chất phụ gia thứ hai; hàm lượng Ca phản ứng với các ion cacbonat thậm chí ở nhiệt độ phòng và kết tủa dưới dạng canxi cacbonat, nhưng nhiệt độ ở đó hàm lượng Li được sản xuất dưới dạng lithi cacbonat là 50°C hoặc cao hơn. Kết quả là, hàm lượng Ca được chứa trong sản phẩm sau xử lý thứ hai (mà đã được sản xuất từ dịch lọc sau xử lý thứ nhất) có thể được loại bỏ hiệu quả trong bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai. Theo cách này, hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin có thể được tách ra từ hàm lượng Ca được chứa trong chất phụ gia thứ nhất.

Ngoài ra, theo phương pháp phục hồi Li của các khía cạnh được mô tả ở trên, có thể cacbonat hóa hiệu quả hàm lượng Li (mà đã được chứa trong xỉ pin) trong dịch lọc sau xử lý thứ hai trong bước cacbon hóa. Kết quả là, hàm lượng Li được chứa trong sản phẩm sau xử lý thứ ba (mà đã được sản xuất từ dịch lọc sau xử lý thứ hai) có thể được phục hồi hiệu quả trong bước lọc sau khi cacbon hóa. Theo cách này, hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin có thể được tách ra từ hàm lượng Na được chứa trong chất phụ gia thứ hai. Natri cacbonat được sử dụng dưới dạng chất phụ gia thứ hai trong sáng chế có thể là hydrat.

Phương pháp phục hồi Li của sáng chế có thể bao gồm bước rửa để rửa phần còn lại sau xử lý thứ nhất với dung dịch rửa chứa hàm lượng Ca, và bước lọc sau khi rửa để lọc hỗn hợp của dung dịch rửa và phần còn lại sau xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau khi rửa và phần còn lại sau khi rửa. trong bước bổ sung thứ hai, chất phụ gia thứ hai có thể được thêm vào dung dịch được trộn của dịch lọc sau xử lý thứ nhất và dịch lọc sau khi rửa.

Với sự thỏa mãn của dấu hiệu này, hàm lượng Li bám vào phần còn lại sau xử lý thứ nhất có thể được rửa sạch bởi dung dịch rửa mà không cần hòa tan lại hydroxit được chứa trong phần còn lại sau xử lý thứ nhất (hydroxit được chế tạo trong bước bổ sung thứ nhất). Kết quả là, hàm lượng Li này được chứa trong dịch lọc sau khi rửa. Theo đó, cả hai hàm lượng Li này và hàm lượng Li được chứa trong dịch lọc sau xử lý thứ nhất có thể được phục hồi.

Thiết bị phục hồi Li theo khía cạnh khác của sáng chế (sau đây, được gọi là "Thiết bị phục hồi Li của sáng chế") bao gồm: thiết bị khử axit được tạo kết cấu để thêm axit vào xỉ pin chứa hàm lượng Li để sản xuất dung dịch lọc; thiết bị bổ sung thứ nhất được tạo kết cấu để thêm chất phụ gia thứ nhất chứa hàm lượng Ca vào dung dịch lọc và trung hòa dung dịch lọc để sản xuất sản phẩm được xử lý thứ nhất; thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất được tạo kết cấu để lọc sản phẩm được xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất chứa hàm lượng Li và phần còn lại sau xử lý thứ nhất; thiết bị bổ sung thứ hai được tạo kết cấu để thêm chất phụ gia thứ hai chứa natri cacbonat vào dịch lọc sau xử lý thứ nhất để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ hai; thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ hai được tạo kết cấu để lọc sản phẩm sau xử lý thứ hai cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Li và hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Ca; thiết bị gia nhiệt được tạo kết cấu để gia nhiệt dịch lọc sau xử lý thứ hai; thiết bị cacbon hóa được tạo kết cấu để thổi cacbon đioxit vào trong dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt hoặc thêm cacbonat để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ ba; và thiết bị lọc sau khi cacbon hóa được tạo kết cấu để lọc sản phẩm sau xử lý thứ ba cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Li.

Với sự thỏa mãn của dấu hiệu này, các hiệu quả tương tự như những hiệu quả của khía cạnh thứ nhất có thể được tạo ra.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Như được mô tả ở trên, theo sáng chế, hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin có thể được tách ra từ hàm lượng Na và hàm lượng Ca được chứa trong chất phụ gia, và được phục hồi.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

FIG.1 là sơ đồ diễn giải thể hiện thủ tục phương pháp phục hồi Li theo một phương án của sáng chế.

FIG.2 là sơ đồ diễn giải thể hiện thiết bị phục hồi Li theo một phương án của sáng chế.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Phương pháp phục hồi Li và thiết bị phục hồi Li theo một phương án của sáng

chế sẽ được mô tả. Thiết bị phục hồi Li 100 được thể hiện trên FIG.2 là thiết bị để thực hiện phương pháp phục hồi Li được thể hiện trên FIG.1. Sau đây, khi xử lý chất thải pin lithi-ion cái được gọi là chất thải pin sẽ được mô tả làm ví dụ.

Như được thể hiện trên FIG.1, phương pháp phục hồi này bao gồm bước xử lý nhiệt S1, bước nghiền S2, bước phục hồi S3, bước khử axit S4, bước bổ sung thứ nhất S5, bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất S6, bước rửa S7, bước lọc sau khi rửa S8, bước bổ sung thứ hai S9, bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai S10, bước gia nhiệt S11, bước cacbon hóa S12, và bước lọc sau khi cacbon hóa S13.

Như được thể hiện trên FIG.2, thiết bị phục hồi 100 bao gồm thiết bị xử lý nhiệt 1, thiết bị nghiền 2, thiết bị phục hồi 3, thiết bị khử axit 4, thiết bị bổ sung thứ nhất 5, thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất 6, thiết bị rửa 7, thiết bị lọc sau khi rửa 8, thiết bị bổ sung thứ hai 9, thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ hai 10, thiết bị gia nhiệt 11, thiết bị cacbon hóa 12, và thiết bị lọc sau khi cacbon hóa 13.

Bước xử lý nhiệt S1 là bước xử lý nhiệt chất thải pin lithi-ion W1 bởi thiết bị xử lý nhiệt 1. Việc xử lý nhiệt được thực hiện, ví dụ, trong hơi siêu nóng và/hoặc môi trường khí nitơ ở 500°C trong 1 giờ. Trong bước này, dung dịch điện phân được chứa trong chất thải W1 được gia nhiệt và làm bay hơi để khử độc chất thải W1. Chất thải W1 chứa các kim loại chẳng hạn như hàm lượng Li, hàm lượng Ni, hàm lượng Co, và hàm lượng Al. trong bước xử lý nhiệt S1, chất thải W1 được gia nhiệt, theo đó thu được chất thải W2.

Bước nghiền S2 là bước nghiền chất thải W2 được gia nhiệt bởi thiết bị nghiền 2 để thu được chất thải W3. Ví dụ, máy nghiền trục vít đôi và máy nghiền búa có thể được sử dụng dưới dạng thiết bị nghiền 2.

Bước phục hồi S3 là bước loại bỏ tạp chất I từ chất thải W3 bởi thiết bị phục hồi 3 để phục hồi xỉ pin M. Sàng chẳng hạn như sàng rung có thể được sử dụng dưới dạng thiết bị phục hồi 3. Khi sàng được sử dụng, ví dụ, sàng có lưới sàng bằng khoảng 0,5 mm được sử dụng, và hàm lượng mà đi qua sàng là xỉ pin M và hàm lượng còn lại của sàng là các mẫu kim loại I. Xỉ pin M được trộn bột có vật liệu hoạt động điện cực dương và vật liệu hoạt động điện cực âm được chứa trong chất thải W3. Các mẫu kim loại I có các mẫu nhôm và các mẫu đồng có trong chất thải pin W3.

Trong bước khử axit S4, axit S được thêm vào xỉ pin M trong thiết bị khử axit 4,

theo đó khử các kim loại (hàm lượng Li, hàm lượng Ni, hàm lượng Co, hàm lượng Al, và các hàm lượng kim loại khác) được chứa trong xỉ pin M vào trong axit S. trong bước khử axit S4, dung dịch lọc E mà là dung dịch được trộn của xỉ pin M và axit S được sản xuất. Ví dụ, axit sunfuric có thể được sử dụng dưới dạng axit S. Khi axit sunfuric được sử dụng làm axit S, hydro peroxit được ưu tiên thêm vào xỉ pin M để khử hiệu quả các kim loại được chứa trong xỉ pin M vào trong axit sunfuric. Hơn nữa, khi axit sunfuric được sử dụng làm axit S để khử hiệu quả các kim loại được chứa trong xỉ pin M vào trong axit sunfuric, tốt hơn là dung dịch lọc E được khuấy trong 3 giờ hoặc dài hơn đồng thời gia nhiệt dung dịch lọc E lên 40°C hoặc cao hơn bằng cách sử dụng axit sunfuric có nồng độ bằng 1,5 mol/l hoặc hơn.

Bước bổ sung thứ nhất S5 là bước thêm chất phụ gia thứ nhất A1 vào dung dịch lọc E trong thiết bị bổ sung thứ nhất 5 và trung hòa dung dịch lọc E để sản xuất các hydroxit của Ni, Co, và Al được chứa trong dung dịch lọc E. trong bước bổ sung thứ nhất S5, sản phẩm được xử lý thứ nhất P1, mà là hỗn hợp của dung dịch lọc E và chất phụ gia thứ nhất A1 được sản xuất. hàm lượng Ca được sử dụng làm chất phụ gia thứ nhất A1. Cụ thể, ví dụ, canxi hydroxit hoặc dung dịch canxi hydroxit dạng nước có thể được sử dụng.

Bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất S6 là bước lọc, trong thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất 6, sản phẩm được xử lý thứ nhất P1 gồm thành phần lỏng và thành phần rắn cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất F1, mà là thành phần lỏng, và phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1, mà là thành phần rắn. Phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1 chứa các hydroxit của Ni, Co, và Al. Dịch lọc sau xử lý thứ nhất F1 chứa hàm lượng Li và hàm lượng Ca (có nguồn gốc từ chất phụ gia thứ nhất A1). Phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1 chứa một lượng nhỏ của hàm lượng Li. Dịch lọc sau xử lý thứ nhất F1 hầu như không chứa các hydroxit của Ni, Co, và Al.

Bước rửa S7 là bước rửa, trong thiết bị rửa 7, phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1 bởi dung dịch rửa C và hòa tan hàm lượng Li được chứa trong phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1 trong dung dịch rửa C mà không cần hòa tan lại các hydroxit của Ni, Co, và Al được chứa trong phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1 trong dung dịch rửa C. trong bước rửa S7, bùn rửa D1, mà là hỗn hợp của dung dịch rửa C và phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1, được sản xuất. Ở đây, là dung dịch rửa C, dung dịch chứa hàm lượng Ca

được sử dụng. Cụ thể, ví dụ, dung dịch canxi hidroxit dạng nước có thể được sử dụng. Dung dịch rửa C tốt hơn là có pH bằng 10 hoặc hơn để không hòa tan hàm lượng Mn và các hàm lượng kim loại khác được chứa trong phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1.

Bước lọc sau khi rửa S8 là bước lọc, trong thiết bị lọc sau khi rửa 8, bùn rửa D1 gồm thành phần lỏng và thành phần rắn cần được tách thành dịch lọc sau khi rửa D2, mà là thành phần lỏng, và phần còn lại sau khi rửa D3, mà là thành phần rắn. Dịch lọc sau khi rửa D2 chứa hàm lượng Li. Phần còn lại sau khi rửa D3 chứa các hydroxit của Ni, Co, và Al. Dịch lọc sau khi rửa D2 hầu như không chứa hàm lượng Ni, hàm lượng Co, và hàm lượng Al. Phần còn lại sau khi rửa D3 hầu như không chứa hàm lượng Li.

Bước bổ sung thứ hai S9 là bước thêm, trong thiết bị bổ sung thứ hai 9, chất phụ gia thứ hai A2 vào dung dịch được trộn của dịch lọc sau xử lý thứ nhất F1 thu được trong bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất S6 và dịch lọc sau khi rửa D2 thu được trong bước lọc sau khi rửa S8 và cacbon hóa hàm lượng Ca được chứa trong dung dịch này được trộn. trong bước bổ sung thứ hai S9, sản phẩm sau xử lý thứ hai P2, mà là hỗn hợp của dung dịch này được trộn và chất phụ gia thứ hai A2 được sản xuất.

Là chất phụ gia thứ hai A2, hoặc natri cacbonat hoặc natri cacbonat hydrat được sử dụng, hoặc tổ hợp của chúng được sử dụng. Ở đây, tốt hơn là, trong bước bổ sung thứ hai S9, chất phụ gia thứ hai A2 được thêm vào dung dịch được trộn ở thấp hơn 50°C (tốt hơn là dung dịch được trộn ở 20°C hoặc cao hơn và 30°C hoặc thấp hơn). Kết quả là, hàm lượng Ca được chứa trong dung dịch này được trộn có thể được cacbon hóa hiệu quả.

Bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai S10 là bước lọc, trong thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ hai 10, sản phẩm sau xử lý thứ hai P2 gồm thành phần lỏng và thành phần rắn cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ hai F2, mà là thành phần lỏng, và phần còn lại sau xử lý thứ hai R2, mà là thành phần rắn. Phần còn lại sau xử lý thứ hai R2 chứa hàm lượng Ca (canxi cacbonat), và dịch lọc sau xử lý thứ hai F2 chứa hàm lượng Li và hàm lượng Na. Ngoài ra, phần còn lại sau xử lý thứ hai R2 hầu như không chứa hàm lượng Li, và dịch lọc sau xử lý thứ hai F2 hầu như không chứa hàm lượng Ca. Hàm lượng Na này có nguồn gốc từ chất phụ gia thứ hai A2.

Bước gia nhiệt S11 là bước để gia nhiệt dịch lọc sau xử lý thứ hai F2 lên 50°C hoặc cao hơn (tốt hơn là 60°C hoặc cao hơn và 80°C hoặc thấp hơn) bởi thiết bị gia nhiệt

11 để cacbonat hàm lượng Li trong bước cacbon hóa S12 tiếp theo. trong bước gia nhiệt S11, dịch lọc sau xử lý thứ hai F2 được gia nhiệt để sản xuất dịch lọc nhiệt độ cao H.

Bước cacbon hóa S12 là bước để thổi cacbon đioxit G vào trong dịch lọc nhiệt độ cao H và cacbon hóa hàm lượng Li được chứa trong dịch lọc nhiệt độ cao H, trong thiết bị cacbon hóa 12. trong bước cacbon hóa S12, sản phẩm sau xử lý thứ ba P3, mà là hỗn hợp của dịch lọc nhiệt độ cao H và cacbon đioxit G, được sản xuất. Thay vì để thổi cacbon đioxit G vào trong dịch lọc nhiệt độ cao H, hoặc đồng thời thổi cacbon đioxit G vào trong dịch lọc nhiệt độ cao H, cacbonat (ví dụ, natri cacbonat hoặc natri cacbonat hydrat) có thể được thêm vào dịch lọc nhiệt độ cao H.

Bước lọc sau khi cacbon hóa S13 là bước lọc, trong thiết bị lọc sau khi cacbon hóa 13, sản phẩm sau xử lý thứ ba P3 gồm thành phần lỏng và thành phần rắn cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ ba F3, mà là thành phần lỏng, và phần còn lại sau xử lý thứ ba R3, mà là thành phần rắn. Dịch lọc sau xử lý thứ ba F3 chứa hàm lượng Na, và phần còn lại sau xử lý thứ ba R3 chứa hàm lượng Li (lithi cacbonat). Dịch lọc sau xử lý thứ ba F3 hầu như không chứa hàm lượng Li, và phần còn lại sau xử lý thứ ba R3 hầu như không chứa hàm lượng Na.

Tiếp theo, ví dụ thử nghiệm trong đó hiệu quả của bước rửa đã được xác định trong phương pháp phục hồi Li và thiết bị phục hồi Li theo phương án của sáng chế sẽ được mô tả. Như sau, mỗi bước trong ví dụ thử nghiệm sẽ được mô tả tương ứng với phương án được mô tả ở trên. Ngoài ra, trong phần sau, những vấn đề không được mô tả cụ thể cũng giống như những vấn đề của phương án được mô tả ở trên.

[Ví dụ thử nghiệm 1]

(Bước xử lý nhiệt đến bước khử axit)

100 ml axit sunfuric (nồng độ bằng 2 mol/l) và 5 ml dung dịch hydro peroxit (nồng độ bằng 30% theo khối lượng) được thêm vào 14,5 g xỉ pin được phục hồi từ chất thải pin thứ cấp lithi ion (chất thải pin) để sản xuất dung dịch lọc. Dung dịch này lọc được khuấy ở 60°C trong 3 giờ. Sau đó, dung dịch lọc được cho phép để làm mát xuống nhiệt độ phòng.

(Bước bổ sung thứ nhất)

Dung dịch canxi hidroxit dạng nước được thêm vào dung dịch lọc sau khi được

cho phép làm mát trong bước khử axit để sản xuất sản phẩm được xử lý thứ nhất. Việc thêm dung dịch canxi hidroxit dạng nước được thực hiện cho đến khi pH của sản phẩm được xử lý thứ nhất bằng 10,0 hoặc cao hơn.

(Bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất)

Sản phẩm được xử lý thứ nhất thu được trong bước bổ sung thứ nhất được lọc cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất và phần còn lại sau xử lý thứ nhất.

(Bước rửa)

Phần còn lại sau xử lý thứ nhất thu được trong bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất liên quan đến rửa bánh với 100 ml dung dịch canxi hidroxit dạng nước (nồng độ bằng 0,01 mol/l, pH bằng 12) trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết quả là, bùn rửa, mà là hỗn hợp của phần còn lại sau xử lý thứ nhất này và dung dịch canxi hidroxit dạng nước được thu được.

(Bước lọc sau khi rửa)

Bùn rửa thu được trong bước rửa được lọc và được tách thành dịch lọc sau khi rửa và phần còn lại sau khi rửa.

Trong ví dụ thử nghiệm hiện tại, tốc độ phục hồi Li thứ nhất và tốc độ phục hồi Li thứ hai, được xác định như sau, được tính toán. Tốc độ phục hồi Li thứ nhất được xác định là  $[\text{khối lượng của hàm lượng Li được chứa trong dịch lọc sau xử lý thứ nhất} / \text{khối lượng của hàm lượng Li được chứa trong dung dịch lọc} \times 100]$ . Tốc độ phục hồi Li thứ hai được xác định là  $[\text{tổng khối lượng của hàm lượng Li được chứa trong dịch lọc sau xử lý thứ nhất và dịch lọc sau khi rửa} / \text{khối lượng của hàm lượng Li được chứa trong dung dịch lọc} \times 100]$ . Tốc độ phục hồi Li thứ nhất bằng 45,6%. Ngoài ra, tốc độ phục hồi Li thứ hai được tăng lên đến 90,5%. Thành phần của từng dung dịch được đo bằng cách sử dụng ICP-AES.

[Ví dụ thử nghiệm 2]

Trong bước rửa, mỗi bước được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ việc làm sạch lại trong 1 giờ được thực hiện ba lần với 100 ml dung dịch canxi hidroxit dạng nước (nồng độ bằng 0,1 mol/l, pH of 12) ở nhiệt độ phòng. Tốc độ phục hồi Li thứ hai là 79,3% cho một lần làm sạch lại, 87,6% cho hai lần làm sạch

lại, và 90,2% cho ba lần làm sạch lại. Bảng 1 thể hiện các kết quả của việc phân tích thành phần của mỗi dung dịch và tốc độ phục hồi Li.

[Table 1]

| g/L                         | Ni    | Co    | Mn    | Li   | Al    | Cu    | Na    | Ca   | tốc độ phục hồi Li |
|-----------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|--------------------|
| Dung dịch lọc               | 14,83 | 16,96 | 13,42 | 6,82 | 4,65  | 1,36  | 0,15  | 0,06 | -                  |
| Dịch lọc sau xử lý thứ nhất | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 6,94 | <0,01 | <0,01 | 0,21  | 0,43 | 52,7               |
| Dịch lọc sau khi rửa<br>①   | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 1,95 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,41 | 79,3               |
| Dịch lọc sau khi rửa<br>②   | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,59 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,46 | 87,6               |
| Dịch lọc sau khi rửa<br>③   | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,18 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,55 | 90,2               |

Như được mô tả ở trên, theo phương án được mô tả ở trên, hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin M có thể được tách ra từ hàm lượng Ca (có nguồn gốc từ chất phụ gia thứ nhất A1) trong bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai S10, và được tách từ hàm lượng Na (có nguồn gốc từ chất phụ gia thứ hai A2) trong bước lọc sau khi cacbon hóa S13 để phục hồi hàm lượng Li là phần còn lại sau xử lý thứ ba R3. Ngoài ra, hàm lượng Li được chứa trong phần còn lại sau xử lý thứ nhất R1 được khử thành dung dịch rửa C để phục hồi hàm lượng Li; theo đó, hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin M có thể được phục hồi hiệu quả hơn.

Ngoài ra, trong phương án được mô tả ở trên, bước xử lý nhiệt S1, bước nghiền S2, bước phục hồi S3, bước rửa S7, và bước lọc sau khi rửa S8 có thể được lược bỏ một cách phù hợp.

#### Khả năng áp dụng công nghiệp

Có thể tách và phục hồi hàm lượng Li được chứa trong xỉ pin từ hàm lượng Na

và hàm lượng Ca được chứa trong chất phụ gia.

Danh sách ký hiệu tham chiếu

- 1: Thiết bị xử lý nhiệt
- 2: Thiết bị nghiền
- 3: Thiết bị phục hồi
- 4: Thiết bị khử axit
- 5: Thiết bị bổ sung thứ nhất
- 6: Thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất
- 7: Thiết bị rửa
- 8: Thiết bị lọc sau khi rửa
- 9: Thiết bị bổ sung thứ hai
- 10: Thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ hai
- 11: Thiết bị gia nhiệt
- 12: Thiết bị cacbon hóa
- 13: Thiết bị lọc sau khi cacbon hóa

## YÊU CẦU BẢO HỘ

### 1. Phương pháp phục hồi Li bao gồm:

bước khử axit bằng cách thêm axit vào xỉ pin chứa hàm lượng Li để sản xuất dung dịch lọc;

bước bổ sung thứ nhất bằng cách thêm chất phụ gia thứ nhất chứa hàm lượng Ca vào dung dịch lọc và trung hòa dung dịch lọc để sản xuất sản phẩm được xử lý thứ nhất;

bước lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất để lọc sản phẩm được xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất và phần còn lại sau xử lý thứ nhất;

bước bổ sung thứ hai bằng cách thêm chất phụ gia thứ hai chứa natri cacbonat và/hoặc natri cacbonat hydrat vào dịch lọc sau xử lý thứ nhất để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ hai;

bước lọc sau khi bổ sung lần thứ hai để lọc sản phẩm sau xử lý thứ hai cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Li và hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Ca;

bước gia nhiệt để gia nhiệt dịch lọc sau xử lý thứ hai;

bước cacbon hóa để thổi cacbon đioxit vào trong dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt hoặc thêm cacbonat vào dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ ba; và

bước lọc sau khi cacbon hóa để lọc sản phẩm sau xử lý thứ ba cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Li.

### 2. Phương pháp phục hồi Li theo điểm 1, phương pháp này còn bao gồm:

bước rửa để rửa phần còn lại sau xử lý thứ nhất với dung dịch rửa chứa hàm lượng Ca; và

bước lọc sau khi rửa để lọc hỗn hợp của dung dịch rửa và phần còn lại sau xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau khi rửa và phần còn lại sau khi rửa,

trong đó trong bước bổ sung thứ hai, chất phụ gia thứ hai được thêm vào dung dịch được trộn của dịch lọc sau xử lý thứ nhất và dịch lọc sau khi rửa.

### 3. Thiết bị phục hồi Li bao gồm:

thiết bị khử axit được tạo kết cấu để thêm axit vào xỉ pin chứa hàm lượng Li để sản xuất dung dịch lọc;

thiết bị bổ sung thứ nhất được tạo kết cấu để thêm chất phụ gia thứ nhất chứa hàm lượng Ca vào dung dịch lọc và trung hòa dung dịch lọc để sản xuất sản phẩm được xử lý thứ nhất;

thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ nhất được tạo kết cấu để lọc sản phẩm được xử lý thứ nhất cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ nhất và phần còn lại sau xử lý thứ nhất;

thiết bị bổ sung thứ hai được tạo kết cấu để thêm chất phụ gia thứ hai chứa natri cacbonat và/hoặc natri cacbonat hydrat vào dịch lọc sau xử lý thứ nhất để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ hai;

thiết bị lọc sau khi bổ sung lần thứ hai được tạo kết cấu để lọc sản phẩm sau xử lý thứ hai cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Li và hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ hai chứa hàm lượng Ca;

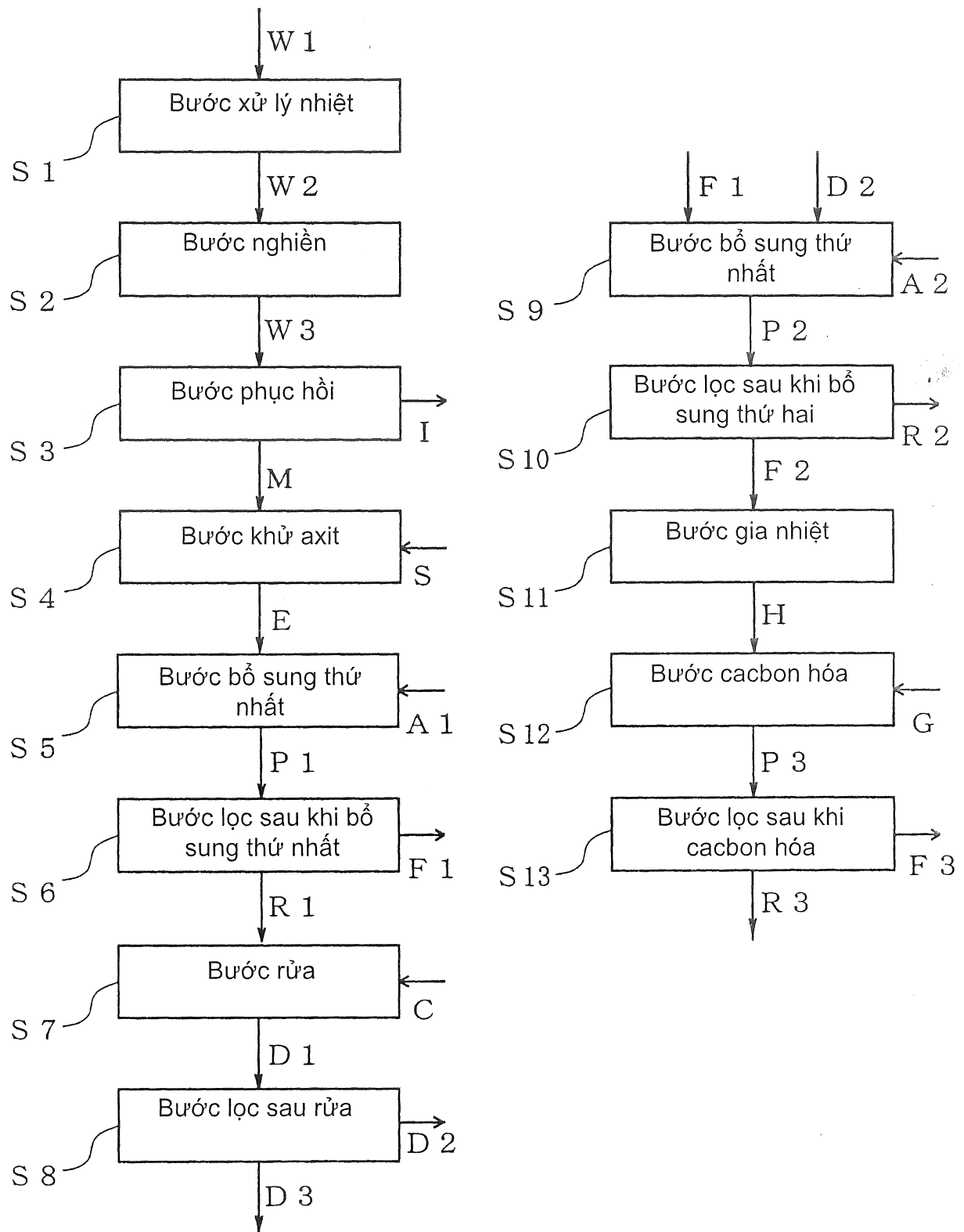
thiết bị gia nhiệt được tạo kết cấu để gia nhiệt dịch lọc sau xử lý thứ hai;

thiết bị cacbon hóa được tạo kết cấu để thổi cacbon đioxit vào trong dịch lọc sau xử lý thứ hai được gia nhiệt hoặc thêm cacbonat để sản xuất sản phẩm sau xử lý thứ ba; và

bước lọc sau khi cacbon hóa để lọc sản phẩm sau xử lý thứ ba cần được tách thành dịch lọc sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Na và phần còn lại sau xử lý thứ ba chứa hàm lượng Li.

1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2

