

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041586**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.09

(21) Номер заявки
201992236

(22) Дата подачи заявки
2018.03.26

(51) Int. Cl. **C22B 3/08** (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ**

(31) **17165533.5**

(32) **2017.04.07**

(33) **EP**

(43) **2020.04.02**

(86) **PCT/EP2018/057569**

(87) **WO 2018/184876 2018.10.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
**Остерхоф Харальд, Дюпон Давид,
Драуард Венди (BE)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(56) **CN-A-105907983
CN-A-106505270**

**ELWERT T. ET AL.: "Phase composition of
high lithium slags from the recycling of lithium ion
batteries", WORLD OF METALLURGY - ERZMET,
GDMB - MEDIENVERLAG, CLAUSTHAL-
ZELLERFELD, DE, vol. 65, no. 3, 1 May 2012
(2012-05-01), pages 163-171, XP009185147, ISSN:
1613-2394 the whole document
WO-A1-2014154154**

(57) Изобретение относится к усовершенствованному способу извлечения лития из композиций, содержащих также алюминий. Примером таких металлургических композиций является металлургический шлак, получаемый при переработке литий-ионных батарей или полученных из них продуктов с применением процесса пирометаллургической плавки. Кислотное выщелачивание такого шлака с последующей нейтрализацией для осаждения алюминия приводит к низкому выходу лития, поскольку литий проявляет склонность к соосаждению с алюминием. Описан способ, в котором алюминий селективно осаждается с применением источника фосфата при регулируемом pH предпочтительно 3-4.

B1

041586

041586

B1

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу извлечения лития из композиций, содержащих также алюминий.

Примером таких металлургических композиций является металлургический шлак, получаемый при переработке литий-ионных батарей или полученных из них продуктов с применением процесса пирометаллургической плавки. Батареи и шлакообразующий флюс плавят вместе при высокой температуре. Кислородный потенциал выбирается так, чтобы в результате образовывалась металлическая фаза кобальт-никель-медь и шлак. Более легко окисляемые элементы, находящиеся под литием, попадают в шлак. Органическая фракция, содержащаяся в батареях, эффективно пиролизуется, а остаточные летучие вещества улавливаются в системе очистки отходящих газов.

Другими примерами таких соответствующих металлургических композиций являются некоторые обладающие хорошими характеристиками литий-алюминиевые сплавы и сварочные флюсы.

Извлечение лития из таких композиций изучалось, но остается сложным и дорогим.

Согласно известным способам шлак выщелачивают в кислых условиях. Далее получают продукт выщелачивания, содержащий большую часть лития. Алюминий, содержащийся в шлаке, является частично растворимым, что вызывает такие проблемы, как осаждение алюминатов лития и образование чешуек гидроксида алюминия, которые проявляют склонность к адсорбции лития. Эти явления могут сильно снизить выход извлеченного лития.

В CN 105907983 (A) также предложен способ извлечения лития из шлака. Шлак растворяют в разбавленной серной кислоте для предотвращения осаждения алюминатов лития, когда раствор нейтрализуют до pH около 6. Перед дальнейшей обработкой, предназначенной для извлечения лития, фильтрат необходимо сконцентрировать выпариванием большей части воды. Этот процесс, хотя и осуществим технически, тем не менее является очень дорогостоящим. Кроме того, для нейтрализации и очистки необходимы значительные количества реагентов, при взаимодействии которых образуется гипс, что приводит к дополнительному удорожанию процесса.

В WO 2011141297 (A1) литийсодержащий шлак, полученный в результате пирометаллургической обработки литий-ионных батарей, используется в качестве добавки в бетон. В этом методе используют преимущество, заключающееся в свойствах лития, полезных для ослабления реакции щелочных металлов в бетоне. Он обеспечивает значительную переработку лития, содержащегося в шлаке, без дополнительной очистки, но не приводит к фактическому извлечению лития, предназначенного для повторного использования в других областях техники.

Таким образом выявлено, что для многих материалов, и для пирометаллургических шлаков в частности, и алюминий, и литий выщелачиваются в кислых средах одновременно. Кроме того, оба элемента проявляют склонность к соосаждению во время очистки выщелачивающего раствора. Следовательно, основной замысел описанного способа состоит в том, чтобы истощить выщелачивающий раствор в отношении алюминия, оставляя литий незатронутым. Затем литий можно осадить как относительно чистый компонент из рассола.

Настоящее изобретение раскрывает способ извлечения лития из материалов, соответствующих вышеупомянутой композиции, содержащий следующие стадии:

факультативное уменьшение размеров частиц материала, в частности, при работе со шлаками;

выщелачивание упомянутой металлургической композиции путем контактирования с водным раствором серной кислоты при pH 3 или меньше для получения остатка, содержащего нерастворимые соединения, и первого продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий;

нейтрализация первого продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий, до pH от 2 до 4 в случае, если его pH составляет менее 2, для осаждения остатка, содержащего первую часть алюминия, и получения второго продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий;

добавление источника фосфат-ионов к упомянутому первому продукту выщелачивания, содержащему литий и алюминий, или, если выполняли упомянутую нейтрализацию первого продукта выщелачивания до pH от 2 до 4, к упомянутому второму продукту выщелачивания, содержащему литий и алюминий, для осаждения остатка, содержащего вторую часть алюминия, и получения третьего продукта выщелачивания, содержащего литий;

в случае если pH третьего продукта выщелачивания составляет менее 3 и он также содержит алюминий, нейтрализация третьего продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий, до pH от 3 до 4, для осаждения остатка, содержащего третью часть алюминия, и получения четвертого продукта выщелачивания, содержащего литий; а также

отделение фильтрованием остатка, содержащего упомянутую вторую часть алюминия, от третьего продукта выщелачивания фильтрованием, или, если выполняли нейтрализацию третьего продукта выщелачивания до pH от 3 до 4, отделение фильтрованием остатка, содержащего третью часть алюминия, от четвертого продукта выщелачивания.

В одном из возможных вариантов после стадии выщелачивания и перед стадией добавления источника фосфата первый продукт выщелачивания, содержащий литий и алюминий, отделяют фильтрованием.

В одном из возможных вариантов после стадии нейтрализации первого продукта выщелачивания и

перед стадией добавления источника фосфата второй продукт выщелачивания, содержащий литий и алюминий, отделяют фильтрованием.

В одном из возможных вариантов литий осаждают из четвертого продукта выщелачивания и отделяют фильтрованием.

Необязательное уменьшение размера частиц способствует повышению скорости выщелачивания. Для уменьшения размера шлаковых частиц могут быть применены различные способы. Чтобы достичь высокой скорости выщелачивания, желателен размер частиц (d_{50}) меньше 250 мкм. Большой размер частиц увеличит время выщелачивания.

Выщелачивание литийсодержащей композиции обычно проводят в мягких условиях для получения максимального выхода лития, чтобы избежать при этом сорастворения алюминия. Предпочтительны температуры свыше 50°C, так как это повысит скорость растворения. При этом нет необходимости проводить выщелачивание в сосуде с высоким давлением. Для обеспечения хорошего выхода лития при выщелачивании стадию выщелачивания выполняют при pH 3 или ниже. При pH в диапазоне от 1 до 3 хороший выход лития может сочетаться с некоторой селективностью по отношению к алюминию.

Факультативная нейтрализация упомянутого первого продукта выщелачивания позволяет осадить первую часть алюминия в остатке. Фосфаты обычно более дорогостоящие, чем общепринятые нейтрализующие реагенты, такие как известь или известняк. Соответственно, предварительное удаление части растворенного алюминия с применением общепринятых нейтрализующих агентов дает экономическое преимущество по сравнению с осаждением алюминия единственно путем добавления фосфата на последующей стадии. Алюминий начинает осаждаться при pH 2; однако на упомянутой факультативной стадии pH 4 не должно превышать 4, поскольку это приведет к потере лития в результате соосаждения. Обычно нейтрализацию осуществляют при pH ниже 3 во избежание соосаждения лития при более высоких pH. Следует отметить, что нейтрализация раствора для выщелачивания также может быть выполнена с использованием, например, собственно литийсодержащего шлака как такового, при условии, что pH при нейтрализации выбирают таким, чтобы растворилось достаточное количество лития, присутствующего в шлаке. pH меньше 3 является достаточным.

Удаление еще одной части растворенного алюминия выполняется добавлением подходящего источника фосфата к литийсодержащему раствору. Количество добавляемого фосфата является предпочтительно стехиометрическим по отношению к количеству растворенного алюминия. Подходящими источниками фосфатов являются H_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , Li_3PO_4 , а также фосфаты NH₄, K и Ca и фосфатный шлак.

Факультативная нейтрализация третьего продукта выщелачивания позволяет осадить третью часть алюминия в остатке. Этот вариант применим, когда добавление фосфата осуществляется при излишне низком pH или при применении источника кислого фосфата, такого как фосфорная кислота. Тогда осаждение указанной второй части алюминия во время добавления фосфата будет не полным, так как растворимость фосфата алюминия сильно зависит от pH. Этот остаточный алюминий может быть осажден путем повышения pH до 3-4 с применением общепринятого нейтрализующего реагента, как указано выше. Обычно после нейтрализации до pH 3-4 в растворе будет присутствовать меньше 1 мг/л Al.

Как будет понятно специалисту, дополнительные стадии разделения "твердое вещество-жидкость" можно проводить после каждой стадии, приводящей к образованию осадка, чтобы отделить различные остатки один от другого. Эти разделения являются факультативными и не вносят существенных изменений в описанный процесс.

Таким образом, суть процесса заключается в добавлении фосфат-анионов к выщелачивателю в количестве, которое является, по меньшей мере, стехиометрическим по отношению к растворенному алюминию, и регулировании pH до 2-4, предпочтительно до 3-4, для осаждения, таким образом, фосфата алюминия, который можно отделить от выщелачивателя.

Примечательной особенностью настоящего изобретения очевидно является тот факт, что образование фосфата алюминия предпочтительнее нежелательного осаждения алюминатов лития. Таким образом, можно избежать значительных потерь лития, в то время как алюминий по сути удаляется из раствора.

После удаления алюминия дальнейшее обогащение раствора лития может быть выполнено известными способами. Они могут включать гидролиз, выпаривание и концентрирование, удаление магния и кальция посредством осаждения карбонатов. Наконец, можно получить чистый карбонат лития, например, путем взаимодействия очищенного раствора с карбонатом натрия.

Пример 1 иллюстрирует сорастворение алюминия во время выщелачивания литиевого шлака.

Для оценивания выщелачиваемости лития шлак, содержащий приблизительно 2,5% Li, был подвергнут исследованию на выщелачивание. Приблизительно 300 г шлака были ресуспендированы в 1,0 л воды, и эту взвесь нагревали до 70°C. После достижения этой температуры медленно добавляли H_2SO_4 для подкисления пульпы и растворения лития. Дозирование H_2SO_4 выполняли так, чтобы кислотность пульпы достигала pH 4. После поддержания равновесия в течение 12 ч при pH 4 отбирали первый образец суспензии. Впоследствии pH суспензии снижали ступенчатым образом, и после каждой корректировки pH поддерживали равновесие в суспензии в течение по меньшей мере 12 ч до отбора образца.

Все образцы, отобранные при pH 3, 2,5, 2 и 1, отфильтровывали и промывали. Фильтраты, промыв-

ные воды и остатки подвергались количественному анализу на содержание лития, а также типичных шлакообразователей, таких как Ca, Si и Al. Обзор составов фильтрата и вычисленных выходов металла при выщелачивании показан в табл. 1.

Результаты показывают, что большая часть лития может быть растворена уже при pH 2,5. К сожалению, при таком pH сорастворение Al уже значительно. В результате этого неблагоприятного явления Al, фильтраты, полученные в области более низких pH, содержат Al значительно больше, чем Li.

Можно сделать вывод, что для шлака этого типа невозможно сочетать хороший выход лития при выщелачивании с хорошей селективностью в отношении Al. Это означает, что высокие выходы Li при выщелачивании обязательно приведут к присутствию в растворе большого количества нежелательного Al.

Таблица 1

Составы и выходы в зависимости от pH при выщелачивании шлака								
pH образца	Фильтрат (г/л)				Выход при выщелачивании (%)			
	Li	Ca	Si	Al	Li	Ca	Si	Al
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

В примере 2 показано, как Al может быть селективно осажден из раствора при применении фосфатов.

Комплексный раствор, содержащий 20 г/л Li, 10 г/л Al и 3 г/л Fe²⁺, готовили с использованием Li₂CO₃ и сульфатных солей Al и Fe. H₂SO₄ добавляли для получения кислого раствора с pH 1,5. Затем добавили 145 г твердого фосфата натрия (Na₃PO₄·12H₂O) к 1,0 л упомянутого комплексного раствора; эта добавка представляла собой 100% стехиометрического количества по отношению к количеству Al в растворе.

Таблица 2

Составы в зависимости от pH при осаждении фосфатом					
Исходный	раствор (г/л)	Li	Al	PO ₄ ³⁻	Fe
		20	10	0	3
pH образца					
2,6	Фильтрат (г/л)	16	8,6	31	2,6
	Остаток (%)	< 0,05	17		1
3	Фильтрат (г/л)	15	0,7	3,1	2,1
	Остаток (%)	< 0,05	18		0,4
4	Фильтрат (г/л)	14	0,005	< 0,3	2,1
	Остаток (%)	< 0,05	19		0,5

После добавления фосфата натрия pH раствора немного увеличилось, тем не менее для последующей нейтрализации раствора до pH 2,6 был использован NaOH, после чего был отобран первый образец.

Затем pH увеличили до pH 3 и pH 4 для исследования поведения различных металлов, представляющих интерес. Каждый из трех образцов был отфильтрован и промыт, после чего были проанализированы как фильтраты, так и остатки. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Из этих результатов становится ясно, что при pH 2,6 осаждается только ограниченное количество Al. Удаление становится более эффективным при более высоком pH, а при pH 4,0 остаточная концентрация Al составляет всего 5 мг/л.

Химический анализ остатков показывает, что содержание Li во всех случаях остается ниже предела обнаружения, равного 0,5 млн⁻¹. Это явный признак того, что Li не теряется в глиноземистом отжатом осадке. Наконец, ряд количественных анализов Fe показывает, что в остаток попадает менее 10% этого металла.

Важный вывод, который можно сделать из этого исследования, заключается в следующем: при извлечении Al из раствора в виде осадка AlPO₄, значительных потерь Li не наблюдается.

В примере 3 показано, как Al может быть селективно удален из фильтрата в процессе выщелачивания шлака, когда в качестве источника фосфата применяется Na₃PO₄.

Первая часть примера 3 выполнена способом, аналогичным примеру 1: приблизительно 300 г литийсодержащего шлака были репульпированы в 1,0 л воды, и эта суспензия была нагрета до 70°C. При достижении этой температуры медленно добавляли H₂SO₄ для подкисления пульпы и растворения Li. Дозирование H₂SO₄ выполняли так, чтобы стабилизировать pH на уровне 2,5. Через 5 ч кислота больше не поглощалась, и выщелачивание было остановлено. Суспензию профильтровали, и химический количественный анализ показал, что в выщелачивающем растворе было 6,8 г/л Li и 24 г/л Al. Вычисленные выходы при выщелачивании составляли 94% и 47% для Li и Al соответственно.

Приблизительно 500 мл фильтрата слегка разбавили и нагрели до 90°C, а затем медленно добавили

Na_3PO_4 как источник фосфата для осаждения Al. Было вычислено, что стехиометрическое количество Na_3PO_4 составляет 73 г. После добавления этого количества pH возрос до 3,9. Перед фильтрованием суспензию выдерживали в течение приблизительно 3 ч. Затем остаток промывали и подвергали анализу и фильтрат, и остаток. Было определено, что фильтрат содержит меньше 10 мг/л Al. Из результатов химических количественных анализов остатка была вычислена потеря лития, составившая менее 1%. По результатам химического анализа остатка было вычислено, что потеря лития составляет меньше 1%.

Результаты этого примера показывают, что относительно большое количество Al может быть осаждено из фильтрата выщелачивающего шлак раствора с высокой селективностью по отношению к литию, если в качестве осаждающего реагента используется подходящий источник фосфата.

В примере 4 показано, как литийсодержащие шлаки и подходящий источник фосфата могут быть применены в одном процессе.

Комплексный раствор, содержащий 18 г/л Li и 50 г/л H_2SO_4 , нагревали до 70°C, и нейтрализовывали до pH 2,5 с применением измельченного литийсодержащего шлака. После удаления нерастворенной фракции фильтрованием анализ фильтрата показал содержание 19,1 г/л Li и 6,2 г/л Al.

Чтобы осадить весь Al из раствора, к 1,0 л раствора для выщелачивания добавляли стехиометрическое количество 38 г Na_3PO_4 . Затем раствор дополнительно нейтрализовывали до pH 4,1 и выполняли еще одно фильтрование. Анализ фильтрата показал, что содержание Al составляло меньше 10 мг/л.

Результаты, полученные в этом эксперименте, показывают, что можно использовать комбинацию шлаков Li и подходящего источника фосфата, которым в данном случае был Na_3PO_4 , для эффективной нейтрализации кислого раствора, с которым обычно сталкиваются при переработке сподумена.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения лития из литий- и алюминийсодержащей металлургической композиции, включающий следующие стадии:

выщелачивание упомянутой металлургической композиции путем контактирования с водным раствором серной кислоты при pH 3 или меньше для получения остатка, содержащего нерастворимые соединения, и первого продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий;

нейтрализация первого продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий, до pH от 2 до 4 в случае, если его pH составляет менее 2, для осаждения остатка, содержащего первую часть алюминия, и получения второго продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий;

добавление источника фосфат-ионов к упомянутому первому продукту выщелачивания, содержащему литий и алюминий, или, если выполняли упомянутую нейтрализацию первого продукта выщелачивания до pH от 2 до 4, к упомянутому второму продукту выщелачивания, содержащему литий и алюминий, для осаждения остатка, содержащего вторую часть алюминия, и получения третьего продукта выщелачивания, содержащего литий;

в случае если pH третьего продукта выщелачивания составляет менее 3 и он также содержит алюминий, нейтрализация третьего продукта выщелачивания, содержащего литий и алюминий, до pH от 3 до 4 для осаждения остатка, содержащего третью часть алюминия, и получения четвертого продукта выщелачивания, содержащего литий; а также

отделение фильтрованием остатка, содержащего упомянутую вторую часть алюминия, от третьего продукта выщелачивания фильтрованием или, если выполняли нейтрализацию третьего продукта выщелачивания до pH от 3 до 4, отделение фильтрованием остатка, содержащего третью часть алюминия, от четвертого продукта выщелачивания.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что после стадии выщелачивания и перед стадией добавления источника фосфата первый продукт выщелачивания, содержащий литий и алюминий, отделяют фильтрованием.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что после стадии нейтрализации первого продукта выщелачивания и перед стадией добавления источника фосфата второй продукт выщелачивания, содержащий литий и алюминий, отделяют фильтрованием.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что литий осаждают из четвертого продукта выщелачивания и отделяют фильтрованием.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором упомянутая металлургическая композиция представляет собой металлургический шлак.

