

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201990985** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2019.11.29

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

(22) Дата подачи заявки  
2017.10.24

---

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ**

---

(31) 16197579.2

(32) 2016.11.07

(33) EP

(86) PCT/EP2017/077048

(87) WO 2018/082961 2018.05.11

(71) Заявитель:  
**ЮМИКОР (BE)**

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

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

(57) Раскрыт способ извлечения лития из металлургических шлаков, включающий стадии: обжиг сподумена для превращения его из альфа- в бета-вариант; реагирование бета-варианта с серной кислотой с использованием стехиометрического избытка кислоты; репульпирование водой продукта реакции с образованием кислой суспензии; нейтрализация кислой суспензии до pH между 5 и 7 добавлением по меньшей мере одного нейтрализующего реагента; фильтрация нейтрализованной суспензии с получением литийсодержащего раствора и остатка; характеризующийся тем, что литийсодержащий металлургический шлак добавляют на одной или обеих из стадий репульпирования и нейтрализации кислой суспензии в качестве нейтрализующего реагента. Литийсодержащий металлургический шлак используют для замены по меньшей мере части классического нейтрализующего реагента. Литий в шлаке высвобождают и добавляют к литию, выделенному из сподумена.

**A1**

**201990985**

**201990985**

**A1**

## СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ

Настоящее изобретение имеет отношение к усовершенствованному способу извлечения лития из литийсодержащего шлака.

Такой шлак может быть получен при переработке литий-ионных батарей или полученных из них продуктов с использованием процесса пирометаллургической плавки. Батареи и шлакообразующий флюс, содержащие один или несколько из оксидов кремния, кальция, алюминия, магния, железа и марганца, расплавляют вместе при высокой температуре. Кислородный потенциал выбирают так, чтобы образовались кобальт-никель-медьсодержащая металлическая фаза и шлак. В шлак попадают более легко окисляемые элементы, находящиеся ниже лития. Органическая фракция в батареях фактически пиролизует, и остаточные летучие вещества улавливают в системе очистки отходящих газов.

Извлечение лития из таких шлаков было предметом исследования, но остается сложным и дорогостоящим. Согласно известным процессам, шлак выщелачивают в кислых условиях. При этом получают продукт выщелачивания, содержащий большую часть лития. Алюминий в шлаке, однако, частично растворим, что вызывает проблемы, такие как осаждение алюминатов лития и образование чешуек гидроксида алюминия, которые имеют тенденцию адсорбировать литий. Эти явления могут снизить степень извлечения лития.

Несмотря на эти технические препятствия, шлак, полученный в результате пирометаллургической обработки литий-ионных батарей, представляет собой богатый источник лития.

В CN105907983(A) предложен метод извлечения лития из такого шлака. Шлак растворяют в серной кислоте в разбавленном состоянии с целью предотвращения осаждения алюминатов лития, когда раствор нейтрализуется до pH около 6. Продукт выщелачивания должен быть сконцентрирован выпариванием воды перед дальнейшей обработкой. Этот процесс, несмотря на его техническую осуществимость, неэкономичен, поскольку нахождение в разбавленном состоянии требует дорогостоящего последующего этапа испарения. Кроме того, необходимы значительные количества реагентов для последующих нейтрализации и очистки, приводящих к образованию гипса, что приводит к дополнительному удорожанию процесса.

В WO2011141297(A1) предложено литийсодержащий шлак, полученный в результате пирометаллургической обработки литий-ионных батарей, использовать в качестве добавки в бетон. В этом методе используются преимущества полезных свойств лития, заключающихся в ослаблении реакционной активности щелочных металлов в бетоне. Это обеспечивает утилизацию в значительных объемах шлака как такового, но не приводит к извлечению лития. Это снижает экономическую полезность шлака.

Таким образом, ясно, что выделение лития из алюминий- и литийсодержащих шлаков является проблематичным, так как и алюминий, и литий выщелачиваются во время кислотной обработки и имеют тенденцию к соосаждению.

Другим широко используемым источником лития является сподумен. Сподумен представляет собой пироксеновый минерал, состоящий из алюмосиликата лития,  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ . Из этого источника ежегодно производится приблизительно 80000 тонн карбоната лития. Технологическая схема обработки сподумена обычно состоит из множества отдельных операций, включающих следующие стадии:

- обжиг сподумена для превращения его из альфа- в бета-вариант;
- реагирование бета-варианта с серной кислотой с использованием стехиометрического избытка

кислоты;

- репульпирование водой продукта реакции с образованием кислой суспензии;
- нейтрализация кислой суспензии до pH между 5 и 7 добавлением по меньшей мере одного нейтрализующего реагента;
- фильтрация нейтрализованной суспензии с получением литийсодержащего раствора и остатка;
- очистка и осаждение лития, как правило, в виде гидроксида или карбоната.

После того как сподуменные руды были добыты, сконцентрированы и измельчены, тонкоизмельченный материал направляют на первую стадию высокотемпературной обработки, во время которой альфа-сподумен превращается в бета-сподумен. После фазового превращения материал смешивают с серной кислотой и подают на стадию обжига, которая предназначена для высвобождения лития из минерала. Эту стадию проводят при 250-300°C с избытком кислоты относительно лития.

Далее обожженный материал подвергают смешиванию с водой, во время которого  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  растворяется вместе со свободной серной кислотой. Примечательно, что на этой стадии алюминий не выщелачивается. Предполагается, что это связано со стабильным алюмосиликатным каркасом, который образуется при превращении альфа-сподумена в бета-сподумен. Затем добавляют обычный нейтрализующий реагент, такой как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , для нейтрализации свободной кислоты и осаждения ряда примесей.

Как правило, стадию нейтрализации проводят при pH от 5 до 6, чтобы удалить из раствора примеси, такие как алюминий, кремний и железо. Стадия разделения твердого вещества и жидкости применяют для отделения неочищенного раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  от остатка, который в основном содержит силикаты алюминия, гипс и осажденные примеси.

Далее осуществляют дополнительные стадии очистки для удаления кальция, магния и других примесей.

Несмотря на то, что различные производители лития применяют разные варианты этого способа, большинство из этих технологических схем имеют некоторые присущие им недостатки. В частности, избыток серной кислоты, который используют на стадии обжига, необходимо будет нейтрализовать перед стадиями очистки, и для этого потребуются значительные количества нейтрализующего реагента. В классическом варианте используют соединения на основе кальция, что приводит к образованию большого количества гипса, который считается нежелательным, но неизбежным отходом.

В настоящее время полагают, что обычная технологическая схема обработки сподумена и технологическая схема обработки литий- и алюминийсодержащих шлаков могут быть объединены таким образом, чтобы решить проблемы, связанные с каждой из них.

С этой целью предложен способ извлечения лития из металлургических шлаков, включающий стадии обжига сподумена для превращения его из альфа- в бета-вариант; реагирования бета-варианта с серной кислотой с использованием стехиометрического избытка кислоты; репульпирования водой продукта реакции с образованием кислой суспензии (смесь твердого вещества и жидкости); нейтрализации кислой суспензии до pH между 5 и 7 добавлением по меньшей мере одного нейтрализующего реагента; фильтрования нейтрализованной суспензии с получением литийсодержащего раствора и остатка; характеризующийся тем, что на одной или на обеих стадиях репульпирования и нейтрализации кислой суспензии в качестве нейтрализующего реагента добавляют литийсодержащий металлургический шлак.

Как будет понятно специалисту, репульпирование и нейтрализация могут быть объединены в одну

стадию.

При этом литийсодержащий металлургический шлак используют для замены по меньшей мере части обычного нейтрализующего реагента. На этой стадии нейтрализации большая часть лития высвобождается из шлака и дополняет литий, выделяющийся из сподумена.

Для того, чтобы обеспечить оптимальное высвобождение лития из шлака, литийсодержащий шлак предпочтительно нейтрализовать до pH ниже чем 4. Затем можно перейти к обработке обычным нейтрализующим реагентом для достижения pH между 5 и 7. Указанный последним диапазон pH способствует предварительной очистке продукта выщелачивания, в частности, осаждением алюминия. Подходящими обычными реагентами являются  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которые могут быть объединены. Подходящими также являются реагенты на основе натрия.

Литийсодержащий шлак обычно образуется в результате плавления литийсодержащих первичных или вторичных батарей или полученных из них продуктов, таких как отработавшие батареи, лом батарей, "черная масса" и т.д., до тех пор, пока присутствуют заметные количества лития.

Пригодные шлаки могут иметь следующий массовый состав:  $3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$ ;  $38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$ ;  $\text{CaO} < 55\%$  и  $\text{SiO}_2 < 45\%$ .

Что касается извлечения лития из алюминий- и литийсодержащих шлаков, то введение шлака в технологическую схему сподумена приводит к лишь незначительному увеличению концентрации алюминия в продукте выщелачивания. Количество шлака, использованного для проведения нейтрализации, действительно относительно невелико с точки зрения общего количества продукта выщелачивания. Было установлено, что с этим умеренным увеличением концентрации алюминия можно примириться, поскольку оно не приводит к неприемлемым потерям лития.

Что касается технологической схемы обработки сподумена, введение шлака в качестве нейтрализующего реагента значительно уменьшает количество гипса, образующегося во время обычной нейтрализации. Кроме того, нейтрализация литийсодержащим соединением обогащает раствор литием, что в целом приводит к более высокой экономичности и более высокой степени извлечения.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения первую стадию нейтрализации выполняют с использованием обычного нейтрализующего реагента, не содержащего литий. Затем следует вторая стадия нейтрализации, осуществляемая с использованием литийсодержащего шлака. По причинам, объясненным выше, может быть факультативно осуществлена третья стадия нейтрализации, снова с использованием обычного нейтрализующего реагента. Логическое обоснование этой схемы заключается в том, что из шлака выщелачивается меньше алюминия, поскольку на него не воздействуют начальные сильно кислотные условия. Содержащийся литий выщелачивается с высокими выходами до тех пор, пока pH остается ниже примерно 4.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения литийсодержащий шлак добавляют к сподумену на упомянутой стадии реагирования. Этот вариант осуществления настоящего изобретения особенно полезен, когда содержание лития в шлаке выше, чем в сподумене, так как это приведет к благоприятному увеличению концентрации лития в продукте выщелачивания. Однако в этом случае количество гипса не уменьшается.

В Примере 1 показана типичная технологическая схема обработки сподумена, включающая стадии:

- термическая обработка при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 30 мин;
- сульфатизирующий обжиг при  $250^\circ\text{C}$  в течение 30 мин с использованием

1,4-кратного стехиометрического количества, необходимого для выщелачивания лития из сподумена (3,3% Li), что соответствует 330 г серной кислоты на 1 кг сподумена, из которых 95 г являются избыточными; а также,

- выщелачивание с соотношением жидкость/твердое вещество 1,85 в течение 15 мин при комнатной температуре.

Таблица 1: Исходный состав обожженного бета-сподумена (%)

Li	Ca	Al	Si
3,3	0	14	30

Таблица 2: Состав кислого выщелачивающего раствора (г/л)

Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca	Al	Si
140	51	0	0	0

Избыток кислоты нейтрализуют добавлением Ca(OH)<sub>2</sub> с последующей фильтрацией. Элементный состав фильтрата при этом остается практически неизменным. Раствор может быть очищен с осаждением лития, что приводит к выходу лития, составляющему приблизительно 90%.

В Примере 2 применяются те же условия, что и в Примере 1. Однако избыток кислоты нейтрализуют до приблизительно 1 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что соответствует pH приблизительно 2, добавлением литийсодержащего шлака в соответствии с составом, приведенным в Таблице 3. Таблица 3: Состав литийсодержащего шлака (%)

Li	Ca	Al	Si
5,0	8,98	17,66	10,61

Таблица 4: Состав выщелачивающего раствора после нейтрализации шлаком (г/л)

Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al	Ca	Si
164	1	2,2	0,5	-

Концентрация лития в растворе значительно выше, чем при использовании обычного нейтрализующего реагента, благодаря вкладу лития в шлаке. Однако продукт выщелачивания содержит небольшое количество алюминия. Поэтому важно показать, что это небольшое количество не приведет к потерям лития.

Это предмет Примера 3.

В этом примере получают кислый раствор, содержащий 18 г/л Li (эквивалент 143 г/л Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и 50 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Это соответствует составу типичного раствора для выщелачивания сподумена. Этот раствор нагревают до 70°C с последующей нейтрализацией до pH 2,5, используя размолотую пробу литийсодержащего шлака. Литий (3%), алюминий (19%), кальций (19%) и SiO<sub>2</sub> (21%) являются наиболее важными составляющими шлака, который также содержит следы Co, Cu, Fe, Mg, Ni и Mn.

После нейтрализации до pH 2,5 пробу суспензии фильтруют, промывают, после чего и фильтрат, и остаток анализируют на содержание лития и алюминия. Фильтрат содержит 6,4 г/л Al, а остаток содержит 0,11% Li. Из этих значений определяют выходы выщелачивания, составляющие приблизительно 100% для лития и алюминия.

pH суспензии далее повышают до 5,5 с использованием извести, чтобы очистить указанную

суспензию осаждением растворенного алюминия. Эту суспензию фильтруют, промывают, после чего и фильтрат, и остаток анализируют на содержание лития и алюминия. Фильтрат содержит 1,1 мг/л Al, что указывает на то, что практически весь алюминий осажден. Установлено, что остаток содержит 0,58% Li.

Таким образом, алюминий полностью удаляется из фильтрата. Что касается лития, можно рассчитать, что раствор содержит, помимо всего лития исходного раствора, также приблизительно 60% лития, добавленного со шлаком. Таким образом, общее извлечение лития в очищенном фильтрате является хорошим.

Пример 4 иллюстрирует, что уменьшение количества алюминия в выщелачивающем растворе дополнительно ограничивает потерю лития при очистке раствора. До настоящего времени количество шлака, используемого на стадии нейтрализации, уменьшают и дополняют другим нейтрализующим реагентом, таким как известь.

Готовят такой же кислый раствор и измельченный шлак, как в Примере 3. Однако этот раствор нейтрализуют шлаком до pH 0,5 вместо 2,5. Количество шлака составляет приблизительно половину количества, необходимого в Примере 3.

После нейтрализации шлаком до pH 0,5, pH суспензии дополнительно повышают известью до 5,5, чтобы очистить упомянутую суспензию осаждением растворенного алюминия. Эту суспензию фильтруют, промывают, а фильтрат и остаток анализируют на содержание лития и алюминия. Фильтрат содержит 1 мг/л Al, что указывает на то, что практически весь алюминий осажден. Установлено, что остаток содержит 0,3% Li.

Таким образом, алюминий полностью удаляют из фильтрата. Что касается лития, можно рассчитать, что раствор содержит, помимо всего лития исходного раствора, также приблизительно 80% лития, добавленного со шлаком. Таким образом, общее извлечение лития в очищенном фильтрате является превосходным.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения лития из металлургических шлаков, включающий стадии:
  - обжиг сподумена для превращения его из альфа- в бета-вариант;
  - реагирование бета-варианта с серной кислотой с использованием стехиометрического избытка кислоты;
  - репульпирование водой продукта реакции с образованием кислой суспензии;
  - нейтрализация кислой суспензии до pH между 5 и 7 добавлением по меньшей мере одного нейтрализующего реагента;
  - фильтрация нейтрализованной суспензии с получением литийсодержащего раствора и остатка; отличающийся тем, что литийсодержащий металлургический шлак добавляют на одной или нескольких из стадий реагирования, репульпирования и нейтрализации кислой суспензии.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что литийсодержащий металлургический шлак добавляют на одной или обеих из стадий репульпирования и нейтрализации кислой суспензии в качестве нейтрализующего реагента.
3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что на стадии нейтрализации кислой суспензии в качестве первого нейтрализующего реагента добавляют литийсодержащий металлургический шлак до достижения pH менее чем 4, после чего добавляют второй нейтрализующий реагент до достижения pH между 5 и 7.
4. Способ по п. 2 или п. 3, отличающийся тем, что второй нейтрализующий реагент содержит  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca(OH)}_2$ .
5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что литийсодержащий металлургический шлак получают плавлением литийсодержащих батарей или полученных из них продуктов.
6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что литийсодержащий металлургический шлак имеет следующий массовый состав:  $3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$ ;  $38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$ ;  $\text{CaO} < 55\%$  и  $\text{SiO}_2 < 45\%$ .
7. Способ по любому из пп. 1-6, включающий дополнительные стадии очистки литийсодержащего раствора и отделения лития осаждением.