



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I746818 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：107108241 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 12 日  
 (51) Int. Cl. : C22B26/12 (2006.01) C22B7/00 (2006.01)  
 (30) 優先權：2017/04/07 歐洲專利局 17165533.5  
 (71) 申請人：比利時商烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)  
 比利時  
 (72) 發明人：歐斯特霍夫 哈洛德 OOSTERHOF, HARALD (NL)；杜邦 大衛 DUPONT, DAVID  
 (BE)；德魯艾德 溫蒂 DROUARD, WENDY (BE)  
 (74) 代理人：林志剛  
 (56) 參考文獻：  
 CN 103173611A CN 105907983A  
 審查人員：李南漳  
 申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54) 名稱

回收鋰之程序

(57) 摘要

本發明係關於一種從亦含有鋁的組成物回收鋰的增強程序。這種冶金組成物的實例是當使用火法冶煉的程序回收鋰離子電池或其衍生產品時所獲得的冶金渣。由於鋰傾向於與鋁共沉澱，這種渣的酸瀝取、隨後中和以沉澱鋁導致不良的鋰產率。提出了一種程序，其中使用磷酸鹽源在較佳地介於 3 與 4 之間的受控 pH 下選擇性地沉澱鋁。

The present invention relates to an enhanced process for the recovery of lithium from compositions also containing aluminum. An example of such a metallurgical compositions is the metallurgical slag that is obtained when recycling lithium-ion batteries or their derived products using a pyrometallurgical smelting process. Acid leaching of such a slag, followed by neutralization to precipitate aluminum leads to poor lithium yields as lithium tends to co-precipitate with aluminum. A process is presented wherein aluminum is selectively precipitated using a source of phosphate at a controlled pH preferably between 3 and 4.



I746818

**【發明摘要】****【中文發明名稱】**

回收鋰之程序

**【英文發明名稱】**

Process for the recovery of lithium

**【中文】**

本發明係關於一種從亦含有鋁的組成物回收鋰的增強程序。這種冶金組成物的實例是當使用火法冶煉的程序回收鋰離子電池或其衍生產品時所獲得的冶金渣。由於鋰傾向於與鋁共沉澱，這種渣的酸瀝取、隨後中和以沉澱鋁導致不良的鋰產率。提出了一種程序，其中使用磷酸鹽源在較佳地介於3與4之間的受控pH下選擇性地沉澱鋁。

**【英文】**

The present invention relates to an enhanced process for the recovery of lithium from compositions also containing aluminum. An example of such a metallurgical compositions is the metallurgical slag that is obtained when recycling lithium-ion batteries or their derived products using a pyrometallurgical smelting process. Acid leaching of such a slag, followed by neutralization to precipitate aluminum leads to poor lithium yields as lithium tends to co-precipitate with aluminum. A process is presented wherein aluminum is selectively precipitated using a source of phosphate at a controlled pH preferably between 3 and 4.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

回收鋰之程序

### 【英文發明名稱】

Process for the recovery of lithium

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種從亦含有鋁的組成物回收鋰的增強程序。

### 【先前技術】

【0002】這種冶金組成物的實例是當使用火法冶煉的程序回收鋰離子電池或其衍生產品時所獲得的冶金渣。電池與成渣熔劑在高溫下熔融在一起。選擇氧勢，導致形成鈷-鎳-銅金屬相及渣。在鋰之下的更容易被氧化的元素報導成渣。電池中的有機部分被有效地熱解，並且殘餘的揮發物在釋氣純化系統中被捕獲。

【0003】這種相關冶金組成物的其他實例是一些高性能鋰鋁合金和銲接熔劑。

【0004】已經研究了從這種組成物中回收鋰，但仍然複雜且昂貴。

【0005】根據已知的程序，渣在酸性條件下被瀝取。然後獲得含有大部分鋰的瀝取液。渣中的鋁部分可溶，造

成諸如鋁酸鋰之沉澱及傾向於吸附鋰的氫氧化鋁薄片之形成的問題。這些現象可能會嚴重降低鋰回收率。

【0006】CN105907983(A)亦提出了從渣中萃取鋰的方法。在稀釋條件下將渣溶解在硫酸中，以為了當溶液中中和至約6之pH時防止鋁酸鋰之沉澱。在進一步加工用於鋰回收之前，需要藉由蒸發大部分水來濃縮濾液。雖然技術上可行，但這個程序因此特別昂貴。再者，中和及純化所需的試劑量是相當大的，並且導致生產無法增值的石膏。

【0007】WO2011141297(A1)利用鋰離子電池之火法冶金處理所產生的帶有鋰的渣作為混凝土中的添加劑。此方法利用鋰的有益特性來減少混凝土中鹼金屬的反應。因此它提供了有意義地利用渣中存在的鋰，但不會導致鋰在其他領域再使用的實際回收。

【0008】因此，對於許多材料以及特別是火法冶金渣來說，鋁和鋰兩者會在酸性介質中一起瀝取。此外，兩種元素在瀝取溶液的純化期間傾向於共沉澱。因此，所揭露程序的主要目的是耗盡鋁中的瀝取溶液，同時使鋰保持不變。然後鋰可以作為來自瀝取之相對純的組分而沉澱。

### 【發明內容】

【0009】本發明公開從根據前述組成物的材料中回收鋰的程序，其包含以下步驟：

- 可選擇的減小材料尺寸，特別是在處理渣時；
- 藉由與pH為3或更小的硫酸水溶液接觸而瀝取該冶金

組合物，從而獲得包含不溶性化合物的殘餘物、及包含鋰和鋁的第一瀝取液；

-可選地中和該包含鋰和鋁的第一瀝取液至 pH 為 2 至 4，從而沉澱包含該鋁之第一部分的殘餘物，並獲得包含鋰的第二瀝取液；

-將磷酸鹽離子源添加至該包含鋰和鋁的第一瀝取液，或者，限制條件為對該第一瀝取液執行可選的中和，將磷酸鹽離子源添加至該包含鋰和鋁的第二瀝取液，從而沉澱包含該鋁之第二部分的殘餘物，並獲得包含鋰的第三瀝取液；

-可選地中和該包含鋰和鋁的第三瀝取液至 pH 為 3 至 4，從而沉澱包含該鋁之第三部分的殘餘物，並獲得包含鋰的第四瀝取液；以及

-藉由過濾從該第三瀝取液分離出包含該鋁之該第二部分的該殘餘物，或者，限制條件為對該第三瀝取液執行可選的中和，藉由過濾從該第四瀝取液分離出包含該鋁之該第三部分的該殘餘物。

**【0010】** 可選的減小尺寸有利於提高瀝取動力學。可以應用各種技術來減小渣的尺寸。為了實現快速瀝取動力學，所欲粒徑 ( $d_{50}$ ) 小於 250  $\mu\text{m}$ 。較大的粒徑會增加瀝取時間。

**【0011】** 一般在溫和條件下執行帶有鋰之組成物的瀝取，該溫和條件旨在最大化鋰產率，同時避免鋁的共溶解。溫度超過 50°C 是有利的，因為這將加速溶解動力學。

然而，不需要在壓力容器中執行瀝取。瀝取步驟必須在3或更低的pH下執行，以確保鋰的良好瀝取產率。在1至3的pH範圍內，良好的鋰產率可以與對鋁的一些選擇性結合。

**【0012】** 第一瀝取液之可選的中和允許鋁之第一部分沉澱在殘餘物中。磷酸鹽一般比普通的中和劑(諸如石灰或石灰石)更昂貴。相較於僅藉由在隨後的步驟中添加磷酸鹽沉澱鋁，使用習知中和劑預先除去部分之溶解的鋁因而提供了經濟優勢。鋁在pH為2下開始沉澱；然而在這個可選的步驟中不應超過pH為4，因為這會導致共沉澱造成的鋰損失。一般在低於pH 3執行中和以避免在較高pH值下共沉澱鋰。值得注意的是，瀝取溶液的中和也可以使用例如帶有鋰的渣本身來執行，只要中和的pH選擇為使渣中存在足夠百分比的鋰會溶解即可。低於3之pH係足夠的。

**【0013】** 藉由將合適的磷酸鹽源添加至帶有鋰之溶液中來執行另一部分之溶解的鋁的去除。磷酸鹽的添加量相對於溶解鋁的量較佳地係化學計量。合適的磷酸鹽源係 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、以及 $\text{NH}_4$ 、K及Ca磷酸鹽、及磷酸鹽污泥。

**【0014】** 第三瀝取液之可選的中和允許鋁之第三部分沉澱在殘餘物中。當添加磷酸鹽係在pH值太低下執行或使用酸性磷酸鹽源(諸如磷酸)時，此選項係有用的。因此，磷酸鹽添加期間所述鋁之第二部分的沉澱將不完全，因為磷酸鋁的溶解度強烈地取決於pH。使用如上述的普通中和劑，藉由將pH升高至3至4，可以沉澱此殘留的鋁。一般中

和至 pH 3至4後，溶液中會存在小於 1 mg/L的 Al。

【0015】如具有通常知識者將理解的，在每個步驟之後可穿插額外的固-液分離步驟以形成沉澱物，以為了將各種殘餘物彼此分離。這些分離完全是可選的，且不會明顯改變已定義的程序。

【0016】因此該程序的本質在於將磷酸鹽陰離子添加到瀝取液中，其量相對於溶解的鋁至少是化學計量的，並且將 pH值控制在 2至 4，較佳地 3至 4，藉此沉澱出磷酸鋁，其可以從瀝取液中分離出來。

【0017】本發明的顯著特徵顯然是磷酸鋁的形成比鋁酸鋰的非所欲沉澱更有利之事實。因此可避免顯著的鋰損失，同時鋁係基本上從溶液中消除。

【0018】除去鋁後，鋰溶液的進一步精製可以藉由已知的程序執行。這些可以包含水解、蒸發及濃縮、藉由碳酸鹽沉澱除去鎂及鈣。最終可以製備純碳酸鋰，例如藉由使經純化之溶液與碳酸鈉反應。

### 【實施方式】

實例 1說明在瀝取鋰渣期間鋁的共溶解。

【0019】對含有約 2.5% Li的渣進行瀝取測試以為了評估鋰的可瀝取性。將約 300 g的渣在 1.0 L的水中再漿化，並將漿液加熱至 70°C。達到此溫度後，緩慢地加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以酸化該漿並溶解鋰。將 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>給料以使該漿酸度達到 pH為 4的方式執行。在 pH 4平衡 12小時之時段後，採

集第一漿料樣本。接著，漿料的 pH 以逐步方式進一步降低，並且在每次 pH 調整之後，在取樣前使漿料平衡至少 12 小時。

【0020】將在 pH 3、2.5、2、及 1 下採集的樣本全部過濾並洗滌。分析濾液、洗滌水及殘留物的 Li 以及一般成渣劑的 Ca、Si 及 Al。表 1 中顯示濾液組成及經計算的金屬瀝取產率的概述。

【0021】結果顯示大部分鋰在 pH 2.5 時已經溶解。不幸的是，在此 pH 下 Al 的共溶解已經很顯著。由於 Al 的這種不利行為的結果，在較低 pH 區域獲得的濾液含有比 Li 更多的 Al。

【0022】可以得出這樣的結論：用這種類型的渣，不可能結合良好的 Li 瀝取產率與對 Al 的良好選擇性。這意味著高 Li 瀝取產率將必然導致溶液中存在大量非所要的 Al。

表 1. 針對瀝取渣時 pH 的組成及產率

取樣 pH	濾液 (g/L)				瀝取產率 (%)			
	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

實例 2 顯示當使用磷酸鹽時，Al 如何選擇性地從溶液中沉澱出來。

【0023】使用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及 Al 和 Fe 的硫酸鹽製備含有 20

g/L Li、10 g/L Al及3 g/L Fe<sup>2+</sup>的合成溶液。添加H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以獲得pH 1.5的酸性溶液。隨後，將145 g的固體磷酸鈉(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)添加到1.0 L的合成溶液中；此添加代表相對於溶液中Al量為100%化學計量。

表 2.針對以磷酸鹽沉澱時pH的組成

		Li	Al	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fe
起始溶液	(g/L)	20	10	0	3
取樣pH					
2.6	濾液 (g/L)	16	8.6	31	2.6
	殘餘物 (%)	< 0.05	17		1
3	濾液 (g/L)	15	0.7	3.1	2.1
	殘餘物 (%)	< 0.05	18		0.4
4	濾液 (g/L)	14	0.005	< 0.3	2.1
	殘餘物 (%)	< 0.05	19		0.5

【0024】加入磷酸鈉後，pH稍微升高，但用NaOH進一步中和溶液至pH 2.6，接著採集第一樣本。

【0025】接著，為了研究各種感興趣的金屬的行為，將pH進一步增加至pH 3及4。將三個樣本之各者過濾並洗滌，之後分析濾液及殘餘物兩者。分析結果係給出在表2中。

【0026】從這些結果可以清楚地看出，在pH 2.6時僅有限量的Al沉澱。在較高的pH下去除變得效率更高，並且在pH 4.0下，殘餘Al濃度係低至5 mg/L。殘留物的化學分析顯示Li含量在所有情況下均低於500 ppm的檢測極限。這清楚地表明沒有Li損失至帶有鋁之餅塊上。最後，各種Fe分析顯示小於10%的該金屬報導成殘留物。

【0027】從此測試中可以得出的重要結論如下：當Al

從溶液中作為  $\text{AlPO}_4$  沉澱物去除時，沒有發現  $\text{Li}$  顯著的損失。

實例 3 顯示當將  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  用作磷酸鹽源時如何從瀝取渣操作的濾液中選擇性地去除  $\text{Al}$ 。

【0028】實例 3 的第一部分以類似於實例 1 的方式執行：將約 300 g 的含  $\text{Li}$  之渣在 1.0 L 的水中再漿化，並將漿液加熱至  $70^\circ\text{C}$ 。達到此溫度後，緩慢地加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以酸化該漿並溶解  $\text{Li}$ 。執行  $\text{H}_2\text{SO}_4$  給料以使  $\text{pH}$  穩定在 2.5。5 小時後不再消耗酸，並停止瀝取操作。過濾漿料且化學分析顯示瀝取溶液中存在 6.8 g/L 的  $\text{Li}$  及 24 g/L 的  $\text{Al}$ 。計算  $\text{Li}$  及  $\text{Al}$  的瀝取產率分別為 94% 及 47%。

【0029】將約 500 mL 的濾液略微稀釋並加熱至  $90^\circ\text{C}$ ，並緩慢加入  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  作為磷酸鹽源來沉澱  $\text{Al}$ 。計算化學計量的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  需求量為 73 g。在添加此量後， $\text{pH}$  增加至 3.9。在過濾之前使漿料平衡約 3 小時。隨後洗滌殘餘物並分析濾液及殘餘物兩者。發現濾液含有小於 10 mg/L 的  $\text{Al}$ 。從殘餘物的化學分析中，計算出鋰損失小於 1%。

【0030】此實例的結果顯示，當使用適當的磷酸鹽源作為沉澱劑時，相對大量的  $\text{Al}$  可以從對於鋰具有高選擇性的瀝取渣濾液中沉澱。

呈現實例 4 以顯示如何在單一程序中可使用含  $\text{Li}$  之渣及合適的磷酸鹽源。

【0031】將含有 18 g/L 的  $\text{Li}$  及 50 g/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之合成溶液加熱至  $70^\circ\text{C}$  並使用經研磨的帶有  $\text{Li}$  之渣中和至  $\text{pH}$  2.5。

藉由過濾除去未溶解的部分後，分析濾液含有 19.1 g/L 的 Li 及 6.2 g/L 的 Al。

【0032】為了從溶液中沉澱所有 Al，將化學計量之 38g 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  加入到 1.0 L 瀝取溶液中。隨後，將溶液進一步中和至 pH 4.1，並執行另一次過濾。分析濾液含有小於 10 mg/L 的 Al。

【0033】藉由此實驗所獲得的結果顯示，可以使用 Li 渣和合適的磷酸鹽源(其在這種情況下為  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )的組合來有效地中和在鋰輝石加工中一般遇到的酸性溶液。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種從帶有鋰和鋁的冶金組成物中回收鋰之程序，其包含以下步驟：

-藉由與pH為3或更小的硫酸水溶液接觸而瀝取該冶金組合物，從而獲得包含不溶性化合物的殘餘物、及包含鋰和鋁的第一瀝取液；

-可選地中和該包含鋰和鋁的第一瀝取液至pH為2至4，從而沉澱包含該鋁之第一部分的殘餘物，並獲得包含鋰的第二瀝取液；

-將磷酸鹽離子源添加至該包含鋰和鋁的第一瀝取液，或者，限制條件為對該第一瀝取液執行可選的中和，將磷酸鹽離子源添加至該包含鋰和鋁的第二瀝取液，從而沉澱包含該鋁之第二部分的殘餘物，並獲得包含鋰的第三瀝取液；

-可選地中和該包含鋰和鋁的第三瀝取液至pH為3至4，從而沉澱包含該鋁之第三部分的殘餘物，並獲得包含鋰的第四瀝取液；以及

-藉由過濾從該第三瀝取液分離出包含該鋁之該第二部分的該殘餘物，或者，限制條件為對該第三瀝取液執行可選的中和，藉由過濾從該第四瀝取液分離出包含該鋁之該第三部分的該殘餘物。

### 【第2項】

如申請專利範圍第1項之程序，其中在瀝取步驟之後

及添加磷酸鹽源的步驟之前，藉由過濾分離出該包含鋰和鋁的第一瀝取液。

**【第3項】**

如申請專利範圍第1或2項之程序，其中在中和該第一瀝取液的可選步驟之後及添加磷酸鹽源的步驟之前，藉由過濾分離出該包含鋰和鋁的第二瀝取液。

**【第4項】**

如申請專利範圍第1或2項之程序，其中鋰係從該第四瀝取液沉澱出來，並藉由過濾分離。

**【第5項】**

如申請專利範圍第1或2項之程序，其中該冶金組成物係冶金渣。