

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 561**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
C22B 7/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2021** **PCT/CN2021/110265**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2022** **WO22052670**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2021** **E 21865726 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024** **EP 4199185**

54 Título: **Método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso**

30 Prioridad:

09.09.2020 CN 202010938544

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2025

73 Titular/es:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD (33.33%)
No. 6 Zhixin Avenue Leping Town Sanshui
District
Foshan, Guangdong 528137, CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO.,
LTD. (33.33%)**

72 Inventor/es:

**HE, RAN;
TANG, HONGHUI;
YE, MINJIE;
LYU, DONGREN;
LIU, BO y
LI, CHANGDONG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 008 561 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la hidrometalurgia y, más particularmente, a un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso.

Antecedentes

10 El níquel es un elemento estratégico nacional importante, y se aplica ampliamente a los campos de los materiales críticos y las altas y nuevas tecnologías, por ejemplo, baterías, acero inoxidable y catálisis. Actualmente, los recursos de níquel que pueden ser desarrollados y utilizados por los seres humanos se dividen principalmente en dos tipos: mineral de sulfuro de níquel y mineral de níquel laterítico. Dado que el mineral de sulfuro de níquel se ha explotado durante un largo período, recientemente, las reservas han disminuido drásticamente y se ha producido una crisis de recursos. Sin embargo, los recursos de mineral de níquel laterítico son abundantes, y pueden generar una pluralidad de productos intermedios, por ejemplo, óxido de níquel, sulfuro de níquel y ferroníquel.

15 Las baterías de iones litio son un nuevo tipo de baterías secundarias desarrolladas en los últimos años, y una clave para el desarrollo de las baterías de iones litio es el desarrollo de los materiales catódicos y anódicos de las baterías. El material catódico es uno de los materiales críticos para producir las baterías de iones litio, y la selección y calidad del material catódico decide directamente las características y los precios de las baterías de iones litio. Desde que se presentó por primera vez en el año 1999, un material catódico de una estructura ternaria en capas de óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso ha sido un potente competidor del material catódico de las baterías de iones litio. Sin embargo, la vida útil de la batería de iones litio siempre es limitada y, así, la recuperación de las baterías residuales de iones litio tiene beneficios ambientales y económicos significativos.

20 El documento WO2019121086A1 divulga un procedimiento para la recuperación de metal de transición desde materiales catódicos activos que contienen níquel y litio, donde dicho procedimiento comprende las etapas de (a) tratamiento de un material de óxido de metal de transición que contiene litio con un agente de lixiviación (preferiblemente un ácido seleccionado de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido metanosulfónico, ácido oxálico y ácido cítrico), (b) ajuste del valor de pH hasta de 2,5 a 8, y (c) tratamiento de la solución obtenida en la etapa (b) con níquel, cobalto o manganeso metálicos o una combinación de al menos dos de los anteriores.

25 La patente china CN 111261967 A (Method for recovering waste lithium batteries) adopta las etapas de, por ejemplo, pretratamiento-reducción y retirada por lixiviación con ácido de impurezas usando un polvo de hierro, un polvo de níquel, un polvo de cobalto, un polvo de manganeso, e hidrólisis con sulfuro sódico y precipitación usando hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, y acidificación con amoníaco acuoso y disolución usando concentración y cristalización de ácido sulfúrico, para conseguir la recuperación de baterías de litio residuales. La patente china CN 10598148 A (Method for recovering valuable metal from waste lithium nickel cobalt manganese oxide batteries) incluye principalmente las etapas de, por ejemplo, descarga de las baterías residuales de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, pulverización, calcinación a alta temperatura, lixiviación usando ácido nítrico, precipitación de iones cobre, 30 hierro y aluminio añadiendo clorato sódico, precipitación de níquel, cobalto y manganeso añadiendo hidróxido sódico y amoníaco acuoso, y precipitación de litio añadiendo carbonato sódico.

35 En los métodos anteriores, se retiran las impurezas y el cobre se precipita usando un polvo de níquel, un polvo de cobalto y un polvo de manganeso, y el polvo de níquel, el polvo de cobalto y el polvo de manganeso reaccionan con ácido, no pueden reemplazar los iones cobre y no pueden disolverse completamente. El polvo de níquel y el polvo de cobalto pertenecen a los metales valiosos y, en consecuencia, los métodos anteriores provocan un desperdicio de recursos. El cobre se retira usando polvo de hierro y sulfuro sódico, y así se incrementan los elementos de impurezas en un sistema en solución, lo que incrementa el coste de producción de la posterior retirada de impurezas y el tratamiento de aguas residuales. Mientras tanto, una gran cantidad de hierro ferroso entra en el sistema de reacción, lo que incrementa el coste de producción para una etapa posterior de retirada de hierro, y también incrementa la contaminación del medio ambiente provocada por los residuos sólidos y el coste de tratamiento de los residuos sólidos. Los iones hierro y aluminio se hidrolizan usando un álcali fuerte y, así, los metales valiosos, níquel, cobalto y manganeso en el sistema en solución se precipitan, provocando un desperdicio en los recursos y un incremento en el coste de producción. El cobre, el hierro y el aluminio se precipitan usando hipoclorito sódico y, así, los iones cloruro se disuelven en el sistema en solución. Los iones cloruro y el hipoclorito sódico fuertemente oxidante corroen el dispositivo, el coste de la retirada de impurezas se incrementa cuando entran en un sistema de aguas residuales, y el medio ambiente se contamina cuando fluyen a un río.

Compendio

Las características del método según la presente invención se exponen en el conjunto de reivindicaciones adjunto.

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para purificar y retirar impurezas de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso. El método utiliza generalmente dióxido de manganeso en mineral de

manganeso para oxidar hierro ferroso, y consumir ácido residual, y a continuación utiliza un polvo de manganeso elemental para neutralizar y ajustar el pH, para lograr el objetivo de purificar y retirar impurezas.

Para alcanzar el objetivo mencionado anteriormente, se usan las siguientes soluciones técnicas en la presente invención:

Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

- 5 (1) retirada de hierro y aluminio: calentamiento de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta acidez, realización de una reacción y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;
 - (2) retirada de cobre: calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta acidez, realización de una reacción y filtración, para obtener una escoria de cobre
10 y una solución con cobre retirado;
 - (3) precipitación de níquel y cobalto: calentamiento de la solución con cobre retirado, agitación, adición de una solución alcalina, ajuste del pH hasta alcalinidad, realización de una reacción y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso; y
 - (4) disolución y neutralización: adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso, calentamiento, adición de una solución ácida para disolución, ajuste del pH hasta acidez, realización de una
15 reacción, calentamiento, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta acidez y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido.
- Preferiblemente, en la etapa (1), la solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso es una de una solución de lixiviación de residuos de baterías ternarias de níquel-cobalto-manganeso o una solución de lixiviación de mineral de níquel laterítico.
20
- Preferiblemente, en la etapa (1), la temperatura del calentamiento es de 80°C-95°C; y el tiempo de agitación es de 10-30 minutos.
- En la etapa (1), el polvo de manganeso es un polvo de mineral de óxido de manganeso y un polvo de mineral de carbonato de manganeso; en la etapa (2) y la etapa (4), el polvo de manganeso es un polvo de manganeso elemental.
- 25 En la etapa (1), el ajuste del pH hasta acidez es el ajuste del pH hasta 4,0-4,5.
- Preferiblemente, de la etapa (1) a la etapa (4), el tiempo de reacción es 1-4 h.
- Preferiblemente, en la etapa (2), la temperatura del calentamiento es de 80°C-95°C, y el tiempo de agitación es de 10-30 minutos.
- En la etapa (2), el ajuste del pH hasta acidez es un ajuste del pH hasta 5,5-6,5.- 30 Preferiblemente, en la etapa (2), la escoria de cobre se suministra a un taller de electrolisis para fundir y electrolizar el cobre.

Preferiblemente, en la etapa (3), la temperatura del calentamiento es de 70°C-85°C, y el tiempo de agitación es 10-30 minutos.

En la etapa (3), el ajuste del pH hasta alcalinidad es el ajuste del pH hasta 7,6-8,5.- 35 Preferiblemente, en la etapa (3), la solución alcalina es una de hidróxido sódico o carbonato sódico.

Preferiblemente, después de la etapa (3), el método incluye además: recoger la solución con níquel y cobalto precipitados para calentamiento, agitación, adición de sulfuro sódico y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio.

- 40 Más preferiblemente, la solución con manganeso precipitado que contiene litio entra en un procedimiento de precipitación de litio, para obtener carbonato de litio.

Preferiblemente, la relación molar del sulfuro sódico al manganeso en la solución con níquel y cobalto precipitados es (1-5):1.

Preferiblemente, en la etapa (4), la solución ácida es una de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

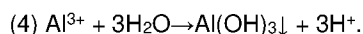
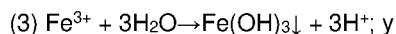
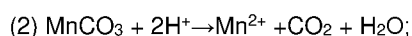
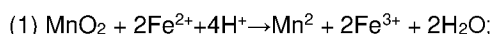
En la etapa (4), el ajuste del pH hasta acidez es el ajuste del pH hasta 5,0-5,5.- 45 Preferiblemente, en la etapa (4), la temperatura del calentamiento es de 85°C-90°C, y el tiempo de agitación es 10-30 minutos.

En la etapa (4), la escoria de hierro-aluminio se devuelve a la etapa (1) para reaccionar con la solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso.

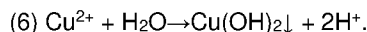
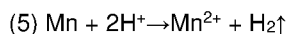
Preferiblemente, en la etapa (4), la adición de agua y la suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso es la adición de agua y la suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso hasta un contenido de sólidos de 30-40%.

5 Principios experimentales de la presente invención

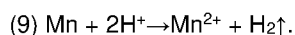
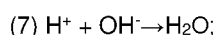
La etapa (1) es la retirada de hierro y aluminio: El componente principal del mineral de óxido de manganeso es MnO_2 y el componente principal del mineral de carbonato de manganeso es MnCO_3 . En condiciones ácidas, el mineral de óxido de manganeso tiene propiedades oxidantes relativamente fuertes. En primer lugar, usando las propiedades oxidantes del mineral de óxido de manganeso, en solución, el Fe^{2+} se oxida hasta Fe^{3+} , el Mn^{4+} se reduce hasta Mn^{2+} . A continuación, en condiciones ácidas, el mineral de carbonato de manganeso ajusta el valor de pH de un sistema en solución y el Fe^{3+} se hidroliza hasta hidróxido férrico y se precipita. Usando un método de separación sólido-líquido, se separa un precipitado del sistema en solución, y las ecuaciones de reacción química principales son las siguientes:



La etapa (2) es la precipitación de cobre: el componente principal del polvo de manganeso elemental es Mn elemental; en condiciones ácidas, el Mn reacciona con ácido para producir Mn^{2+} , y el Cu^{2+} en el sistema en solución se hidroliza hasta dar $\text{Cu}(\text{OH})_2$; y se separa un precipitado de la solución usando un método de separación sólido-líquido, y las ecuaciones químicas principales son las siguientes:



La etapa (3) es la precipitación de níquel, cobalto y manganeso: el hidróxido sódico tiene una fuerte alcalinidad; cuando se añade hidróxido sódico al sistema en solución, la solución ácida se convierte en una solución alcalina, y el níquel, el cobalto y el manganeso en la solución se precipitan en forma de hidróxido en un entorno alcalino; y a continuación se separa un precipitado del sistema en solución en un modo de separación sólido-líquido, y las condiciones de reacción específicas son las siguientes:



La etapa (4) es la neutralización de la solución: usando una reacción de un polvo de manganeso elemental con ácido, se ajusta el valor de pH de la solución, de modo que se precipitan elementos de impurezas residuales, tales como hierro y aluminio en la solución.

Ventajas de la presente invención

(1) La presente invención implica, en primer lugar, oxidar hierro ferroso en el sistema en solución usando mineral de óxido de manganeso, neutralizar y ajustar el valor de pH usando mineral de carbonato de manganeso, retirar hierro y aluminio, y consumir el ácido residual en el sistema en solución y lixiviar simultáneamente el mineral de carbonato de manganeso para producir sulfato de manganeso; y

(2) La presente invención retira, continuación, el cobre usando un polvo de manganeso elemental, y el polvo de manganeso puede reemplazar a otros agentes neutralizantes, para evitar que otras impurezas entren en el sistema en solución y disminuir el coste de producción, y también puede producir sulfato de manganeso al mismo tiempo, para incrementar los beneficios de producción.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento según el Ejemplo 1 de la presente invención.

Descripción detallada

Los contenidos elementales de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso de las realizaciones 1-5 se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Contenido elemental de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso

Elemento	Ni	Co	Mn	Fe	Al	Cu	Ca	Mg	Li	Fe ²⁺	pH
Contenido	85 g/l	42 g/l	18 g/l	3 g/l	4,5 g/l	8 g/l	0,56 g/l	2,6 g/l	14,2 g/l	1,03 g/l	1

Contenido de Mn en mineral de óxido de manganeso: 52%, contenido de Mn en mineral de carbonato de manganeso: 47% y contenido de Mn en un polvo de manganeso elemental: > 99%.

5 Realización 1

Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

- (1) vertido de 1 l de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso en un vaso de precipitados, calentamiento hasta 85°C, agitación durante 20 min, adición de una escoria recuperable (una escoria de hierro-aluminio) y 2 g de mineral de óxido de manganeso, realización de una reacción durante 1 h, adición de mineral de carbonato de manganeso, ajuste del pH hasta 4,5, realización de una reacción durante 2 h, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;
- (2) calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados hasta 90°C, agitación durante 20 min, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 6,0, realización de una reacción durante 3 h, y filtración, para obtener una escoria de cobre y una solución con cobre retirado;
- (3) calentamiento de la solución con cobre retirado hasta 85°C, agitación, adición de hidróxido sódico, ajuste del pH hasta 8,2, realización de una reacción durante 2 h, y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso;
- (4) calentamiento de 1 l de la solución con níquel y cobalto precipitados hasta 80°C, agitación, adición de 0,01 g de sulfuro sódico, agitación durante 1 h y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio (la solución con manganeso precipitado que contiene litio entra en un procedimiento de precipitación de litio, para obtener carbonato de litio); y
- (5) adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso hasta un contenido de sólidos de 30%, calentamiento hasta 90°C, adición de ácido sulfúrico para disolución, ajuste del pH hasta 1,5, realización de una reacción durante 2 h, calentamiento hasta 90°C, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 5,5, realización de una reacción durante 3 h y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido.

Realización 2

Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

- (1) vertido de 1 l de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso en un vaso de precipitados, calentamiento hasta 80°C, agitación durante 20 min, adición de una escoria recuperable (una escoria de hierro-aluminio) y 1,75 g de mineral de óxido de manganeso, realización de una reacción durante 2 h, adición de mineral de carbonato de manganeso, ajuste del pH hasta 4,0, realización de una reacción durante 2 h, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;
- (2) calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados hasta 85°C, agitación durante 20 min, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 5,5, realización de una reacción durante 3 h, y filtración, para obtener una escoria de cobre y una solución con cobre retirado;
- (3) calentamiento de la solución con cobre retirado hasta 80°C, agitación, adición de hidróxido sódico, ajuste del pH hasta 8,0, realización de una reacción durante 3 h, y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso;
- (4) calentamiento de 1 l de la solución con níquel y cobalto precipitados hasta 80°C, agitación, adición de 0,02 g de sulfuro sódico, agitación durante 1 h, y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio (la solución con manganeso precipitado que contiene litio entra en un procedimiento de precipitación de litio, para obtener carbonato de litio); y
- (5) adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso hasta un contenido de sólidos de 35%, calentamiento hasta 90°C, adición de ácido sulfúrico para disolución, ajuste del pH hasta 1,5, realización de una reacción durante 2 h, calentamiento hasta 90°C, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 5,0, realización de una reacción durante 3 h y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido.

Realización 3

Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

- 5 (1) vertido de 1 l de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso en un vaso de precipitados, calentamiento hasta 90°C, agitación durante 20 min, adición de una escoria recuperable (una escoria de hierro-aluminio) y 1,5 g de mineral de óxido de manganeso, realización de una reacción durante 1 h, adición de mineral de carbonato de manganeso, ajuste del pH hasta 4,2, realización de una reacción durante 2 h, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;
- 10 (2) calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados hasta 95°C, agitación durante 20 min, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 6,0, realización de una reacción durante 3 h, y filtración, para obtener una escoria de cobre y una solución con cobre retirado;
- (3) calentamiento de la solución con cobre retirado hasta 85°C, agitación, adición de hidróxido sódico, ajuste del pH hasta 8,5, realización de una reacción durante 4 h, y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso;
- 15 (4) calentamiento de 1 l de la solución con níquel y cobalto precipitados hasta 80°C, agitación, adición de 0,03 g de sulfuro sódico, agitación durante 1 h, y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio (la solución con manganeso precipitado que contiene litio entra en un procedimiento de precipitación de litio, para obtener carbonato de litio); y
- 20 (5) adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso hasta un contenido de sólidos de 30%, calentamiento hasta 90°C, adición de ácido sulfúrico para disolución, ajuste del pH hasta 1,5, realización de una reacción durante 2 h, calentamiento hasta 90°C, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 5,5, realización de una reacción durante 3 h, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido.

Realización 4

Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

- 25 (1) vertido de 1 l de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso en un vaso de precipitados, calentamiento hasta 90°C, agitación durante 20 min, adición de una escoria recuperable (una escoria de hierro-aluminio) y 2 g de mineral de óxido de manganeso, realización de una reacción durante 1 h, adición de mineral de carbonato de manganeso, ajuste del pH hasta 4,5, realización de una reacción durante 2 h, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;
- 30 (2) calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados hasta 95°C, agitación durante 20 min, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 6,5, realización de una reacción durante 4 h, y filtración, para obtener una escoria de cobre y una solución con cobre retirado;
- (3) calentamiento de la solución con cobre retirado hasta 85°C, agitación, adición de hidróxido sódico, ajuste del pH hasta 7,6, realización de una reacción durante 4 h, y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso;
- 35 (4) calentamiento de 1 l de la solución con níquel y cobalto precipitados hasta 80°C, agitación, adición de 0,02 g de sulfuro sódico, agitación durante 1 h y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio (la solución con manganeso precipitado que contiene litio entra en un procedimiento de precipitación de litio, para obtener carbonato de litio); y
- 40 (5) adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso hasta un contenido de sólidos de 30%, calentamiento hasta 80°C, adición de ácido sulfúrico para disolución, ajuste del pH hasta 1,5, realización de una reacción durante 4 h, calentamiento hasta 90°C, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 5,5, realización de una reacción durante 3 h y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido.

45 Realización 5

Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

- 50 (1) vertido de 1 l de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso en un vaso de precipitados, calentamiento hasta 90°C, agitación durante 20 min, adición de una escoria recuperable (una escoria de hierro-aluminio) y 1 g de mineral de óxido de manganeso, realización de una reacción durante 1 h, adición de mineral de carbonato de manganeso, ajuste del pH hasta 4,5, realización de una reacción durante 2 h, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;
- (2) calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados hasta 95°C, agitación durante 20 min, adición de un

polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 6,0, realización de una reacción durante 3 h, y filtración, para obtener una escoria de cobre y una solución con cobre retirado;

(3) calentamiento de la solución con cobre retirado hasta 85°C, agitación, adición de hidróxido sódico, ajuste del pH hasta 7,8, realización de una reacción durante 4 h, y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso;

(4) calentamiento de 1 l de la solución con níquel y cobalto precipitados a 80°C, agitación, adición de 0,025 g de sulfuro sódico, agitación durante 1 h y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio (la solución con manganeso precipitado que contiene litio entra en un procedimiento de precipitación de litio, para obtener carbonato de litio); y

(5) adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso hasta un contenido de sólidos de 30%, calentamiento hasta 90°C, adición de ácido sulfúrico para disolución, ajuste del pH hasta 1,5, realización de una reacción durante 2 h, calentamiento hasta 90°C, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta 5,5, realización de una reacción durante 3 h y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido.

Ejemplo comparativo 1 (documento CN 105958148 A)

Un método para recuperar metal valioso de un material de una batería residual de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso incluye las siguientes etapas:

(1) realización de un tratamiento de descarga sobre el material de la batería residual de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, y a continuación pulverización del material de la batería residual de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso usando un pulverizador hasta un tamaño de partícula menor de 149 micrómetros que representa más de 90%;

(2) adición de un material de batería de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso pulverizado a un horno de calcinación junto con un aditivo y calcinación, donde la temperatura de calcinación es 650-750°C, y el tiempo de calcinación es 1-5 h;

(3) lixiviación de un material de batería de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso calcinado usando 1,1-2,3 mol/l de ácido sulfúrico y 1,5-2,8 mol/l de ácido nítrico, donde la relación en volumen de ácido sulfúrico a ácido nítrico es 1-2:1, el tiempo de lixiviación es 3-5 h y la temperatura de lixiviación es 80-100°C, agitación en un procedimiento de lixiviación, donde la velocidad de agitación es 90-100 r/min, y filtración, para obtener una solución de lixiviación;

(4) adición de 1,0-1,5 mol/l de una solución de clorato sódico a la solución de lixiviación obtenida en la etapa (3) para ajustar el valor de pH de la solución de lixiviación hasta 6,7-7,2, precipitación de iones de cobre, hierro y aluminio en la solución de lixiviación, realización de una separación líquido-sólido, para obtener un filtrado y un precipitado, y retirada del precipitado;

(5) adición de 1,0-1,5 mol/l de una solución de hidróxido sódico y 1,0-1,5 mol/l de amoníaco acuoso al filtrado obtenido en la etapa (4), ajuste del valor de pH del filtrado hasta 11-12, donde la relación en volumen de la solución de hidróxido sódico al amoníaco acuoso es 1-3:1, precipitación de níquel, cobalto y manganeso, y filtración, para obtener un precipitado que contiene níquel, cobalto y manganeso y una solución de sal de litio;

(6) purificación de la solución de sal de litio obtenida en la etapa (5), a continuación adición de 1,0-2,3 mol/l de una solución de carbonato sódico, y precipitación, para obtener carbonato de litio; y

(7) uso del precipitado que contiene níquel, cobalto y manganeso tratado convencionalmente como materia prima para producir baterías de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso.

Se detectan los componentes elementales de la solución con níquel y cobalto precipitados en las realizaciones 1-5, y los resultados se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2: Tabla de componentes elementales de una solución con manganeso precipitado que contiene litio

Elemento de la realización	Volumen (l)	Ni (mg/l)	Co (mg/l)	Mn (mg/l)	Ca (g/l)	Mg (g/l)	Li (g/l)
Realización 1	2,63	10	5	22	0,56	2,4	6,3
Realización 2	2,58	8	2	18	0,54	2,8	6,4
Realización 3	2,43	4	1	8	0,54	2,3	6,3
Realización 4	2,54	10	4	14	0,48	2,7	5,9
Realización 5	2,47	8	4	12	0,50	2,5	6,2

Puede observarse a partir de la solución con níquel y cobalto precipitados en la Tabla 2 que el manganeso elemental y el litio elemental están contenidos adicionalmente de forma principal, el litio se precipita adicionalmente, para obtener carbonato de litio, y se extrae un líquido con litio precipitado para preparar y obtener una solución de sulfato de manganeso de calidad para baterías, incrementando los beneficios de producción.

- 5 Se detectan los contenidos de componentes elementales de la escoria de hierro-aluminio en las realizaciones 1-5, y los resultados se muestran en la tabla 3:

Tabla 3: Tabla de contenidos elementales de una escoria de hierro-aluminio

Elemento de la realización	Peso de escoria seca (g)	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)	Fe (%)	Al (%)	Cu (%)
Realización 1	13,65	1,51	0,31	1,65	21,64	19,68	0,01
Realización 2	10,54	1,32	0,24	1,42	28,32	24,13	0,01
Realización 3	12,10	1,24	0,38	1,30	24,75	22,08	0,01
Realización 4	13,64	1,58	0,30	1,17	21,58	20,65	0,01
Realización 5	13,26	1,62	0,29	1,42	21,13	19,92	0,01

- 10 Puede observarse a partir de la escoria de hierro-aluminio en la Tabla 3 que los componentes son principalmente hierro y aluminio, y el hierro y el aluminio se devuelven a la etapa (1) para mezclarlos con un polvo de manganeso y a continuación reaccionar con la solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso, lo que conduce más a la retirada del hierro y el aluminio.

Se detectan los contenidos de componentes elementales de la escoria de cobre en las realizaciones 1-5, y los resultados se muestran en la Tabla 4:

- 15 Tabla 4: Tabla de contenidos elementales de una escoria de cobre

Elemento de la realización	Peso de escoria húmeda (g)	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)	Fe (%)	Al (%)	Cu (%)
Realización 1	17,5	0,05	0,01	0,54	0,22	1,62	62,24
Realización 2	16,4	0,02	0,01	0,62	0,31	3,45	59,15
Realización 3	17,1	0,06	0,01	1,12	0,26	3,02	58,31
Realización 4	18,0	0,10	0,01	0,84	0,22	0,75	63,28
Realización 5	17,4	0,04	0,01	0,46	0,25	0,91	62,64

Se detectan los componentes del líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido en las realizaciones 1-5, y los resultados se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5: Tabla de componentes elementales de un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido

Elemento de la realización	Ni (g/l)	Co (g/l)	Mn (g/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)
Realización 1	96	40	38	2	1	1	0
Realización 2	85	36	42	1	1	1	0
Realización 3	84	41	40	1	1	1	0
Realización 4	88	43	41	1	1	1	0
Realización 5	90	41	42	1	1	1	0

- 20 Se puede descubrir de la Tabla 5 que, en el líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido de las realizaciones 1-5, el contenido de impurezas es menor de 0,002%, lo que cumple con un estándar de purificación de soluciones. (La relación en masa de Fe, Al y Cu a Ni, Co y Mn es $(1,8-2,4) \cdot 10^{-5}$, que alcanza el estándar de purificación de soluciones)

- 25 Se detectan las relaciones de pérdida de níquel, cobalto y manganeso en las realizaciones 1-5 y la realización comparativa 1, y los resultados se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6: Relaciones de pérdida de níquel, cobalto y manganeso en las realizaciones 1-5 y el ejemplo comparativo 1

Relación de pérdida del elemento de la realización	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)
Realización 1	0,23	0,06	0,38
Realización 2	0,18	0,05	0,37
Realización 3	0,16	0,05	0,20
Realización 4	0,27	0,07	0,53
Realización 5	0,25	0,06	0,39
Ejemplo comparativo 1	0,98	0,15	1,0

Se puede descubrir a partir de la Tabla 6 que las relaciones de pérdida de níquel, cobalto y manganeso de las realizaciones 1-5 de la presente invención son todas menores de 0,6%, mientras que las relaciones de pérdida de níquel, cobalto y manganeso de la realización comparativa 1 son 2-3 veces mayores que las de las realizaciones 1-5. Además, en el ejemplo comparativo 1, el cobre, el hierro y el aluminio se precipitan usando clorato sódico y, así, los iones cloruro se disuelven en el sistema en solución. Los iones cloruro y el clorato sódico fuertemente oxidante corroen el dispositivo, el coste de retirar impurezas se incrementa cuando entran en un sistema de aguas residuales, y el medio ambiente se contamina cuando fluyen a un río.

Se puede descubrir a partir de las Tablas 2-6 que la presente invención oxida el hierro ferroso en el sistema en solución usando mineral de óxido de manganeso, neutraliza y ajusta el valor del pH usando mineral de carbonato de manganeso, elimina hierro y aluminio, consume el ácido residual en el sistema en solución y simultáneamente lixivia mineral de carbonato de manganeso para producir sulfato de manganeso, y retira cobre usando un polvo de manganeso elemental, evitando que otras impurezas entren en el sistema en solución, y disminuyendo la pérdida de níquel, cobalto y manganeso.

Se describe anteriormente con detalle un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso proporcionada en la presente invención. El principio y la ejecución de la presente invención se describen en el presente documento a través de realizaciones específicas. La descripción acerca de las realizaciones de la presente invención se proporciona simplemente para ayudar a entender el método y las ideas centrales de las realizaciones de la presente invención, incluyendo los modos óptimos. Además, un experto en la técnica también puede poner en práctica la presente invención, incluyendo la fabricación y el uso de cualquier aparato o sistema, y ejecutar cualquier método combinado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para purificar una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso, que comprende las siguientes etapas:

5 (1) calentamiento de una solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta acidez, realización de una reacción, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido con hierro y aluminio retirados;

(2) calentamiento del líquido con hierro y aluminio retirados, agitación, adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta acidez, realización de una reacción, y filtración, para obtener una escoria de cobre y una solución con cobre retirado;

10 (3) calentamiento de la solución con cobre retirado, agitación, adición de una solución alcalina, ajuste del pH hasta alcalinidad, realización de una reacción, y filtración, para obtener una solución con níquel y cobalto precipitados e hidróxido de níquel-cobalto-manganeso; y

15 (4) adición de agua y suspensión del hidróxido de níquel-cobalto-manganeso, calentamiento, adición de una solución ácida para disolución, ajuste del pH hasta acidez, realización de una reacción, calentamiento, a continuación adición de un polvo de manganeso, ajuste del pH hasta acidez, y filtración, para obtener una escoria de hierro-aluminio y un líquido de sulfato de níquel-cobalto-manganeso admitido;

donde, en la etapa (1), el polvo de manganeso es un polvo de mineral de óxido de manganeso y un polvo de mineral de carbonato de manganeso; en la etapa (2) y la etapa (4), el polvo de manganeso es un polvo de manganeso elemental;

20 en la etapa (1), el ajuste del pH hasta acidez es el ajuste del pH hasta 4,0-4,5; en la etapa (2), el ajuste del pH hasta acidez es el ajuste del pH hasta 5,5-6,5; en la etapa (3), el ajuste del pH hasta alcalinidad es el ajuste del pH hasta 7,6-8,5; y en la etapa (4), el ajuste del pH hasta acidez es el ajuste del pH hasta 5,0-5,5; y

en la etapa (4), la escoria de hierro-aluminio se devuelve a la etapa (1) para reaccionar con la solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso;

25 donde el componente principal del mineral de óxido de manganeso es MnO_2 y el componente principal del mineral de carbonato de manganeso es $MnCO_3$.

2. El método según la reivindicación 1, donde, en la etapa (1), la solución de lixiviación de níquel-cobalto-manganeso es una de una solución de lixiviación de residuos de baterías ternarias de níquel-cobalto-manganeso o una solución de lixiviación de mineral de níquel laterítico.

30 3. El método según la reivindicación 1, donde, en la etapa (1), la temperatura del calentamiento es 80°C-95°C; y el tiempo de agitación es 10-30 min.

4. El método según la reivindicación 1, donde, en la etapa (3), la solución alcalina es una de hidróxido sódico o carbonato sódico.

35 5. El método según la reivindicación 1, donde, después de la etapa (3), el método comprende además la recogida de la solución con níquel y cobalto precipitados para calentamiento, agitación, adición de sulfuro sódico, y filtración, para obtener sulfuro de manganeso y una solución con manganeso precipitado que contiene litio.

6. El método según la reivindicación 5, donde la relación molar del sulfuro sódico al manganeso en la solución con níquel y cobalto precipitados es (1-5):1.

40 7. El método según la reivindicación 1, donde, en la etapa (4), la solución ácida es una de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

8. Uso del método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en la preparación de sulfato de níquel-cobalto-manganeso a partir de un líquido residual mineral.

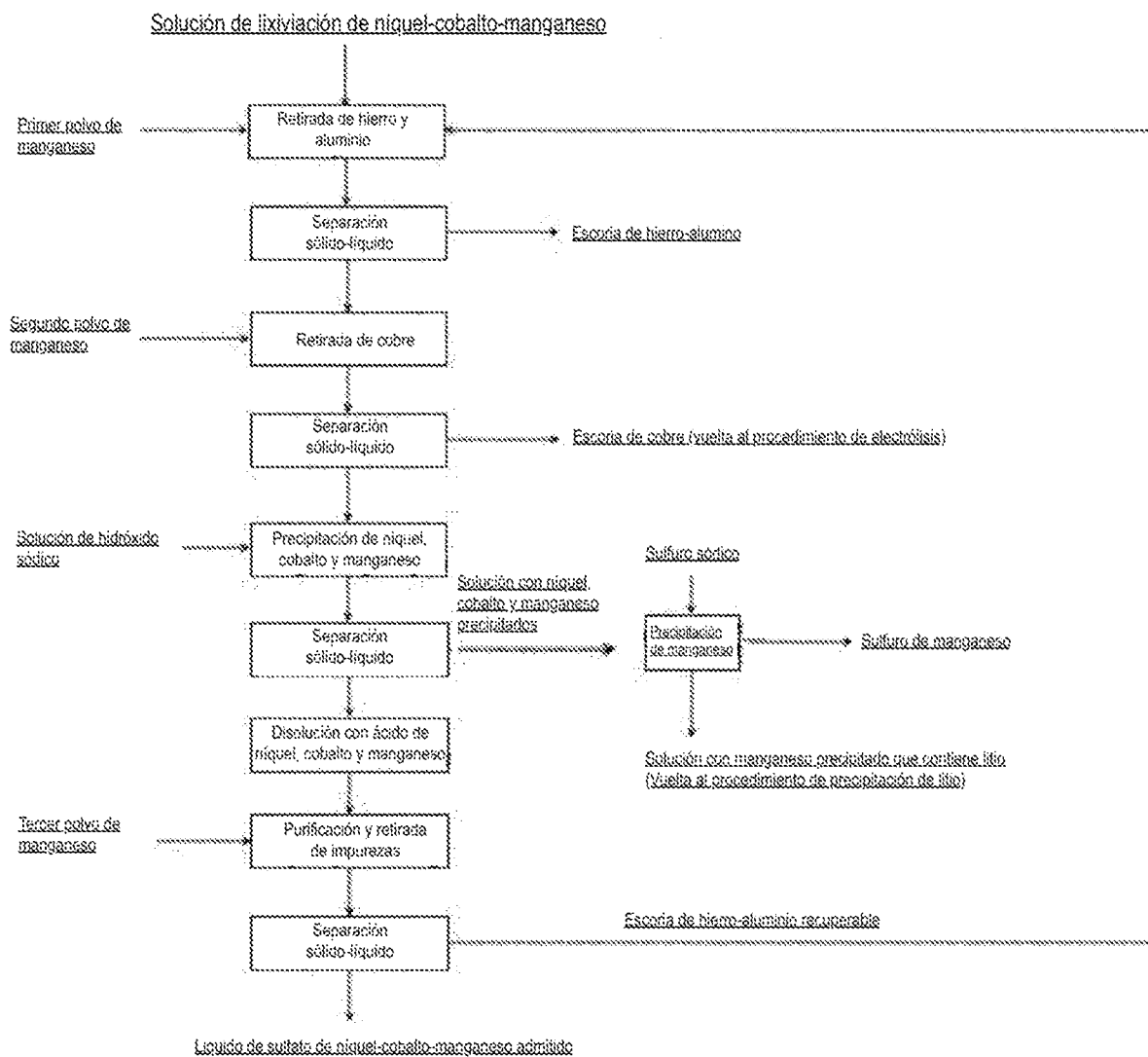


FIG. 1