

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 827**

51 Int. Cl.:

C22B 5/12 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2019** **PCT/EP2019/079762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2020** **WO20104164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2019** **E 19800950 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2022** **EP 3884076**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de litio**

30 Prioridad:

23.11.2018 EP 18207942

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

03.01.2023

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)
Rue du Marais 31
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**SCHEUNIS, LENNART y
CALLEBAUT, WILLEM**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 931 827 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

Procedimiento para la recuperación de litio

- 5 La presente descripción se refiere a un procedimiento para la concentración de litio en humos metalúrgicos. El litio se puede recuperar a partir de estos humos según principios hidrometalúrgicos conocidos.

10 El consumo mundial de litio ha aumentado más del doble en la última década. Este aumento se debe principalmente a su uso en baterías recargables de iones de litio. De hecho, las baterías de iones de litio se han convertido en la fuente preferida de energía eléctrica siempre que se desee una alta energía o alta potencia en aplicaciones donde el peso o el volumen son importantes. Este crecimiento probablemente continuará en los próximos años: se espera que la capacidad global de las baterías de iones de litio que llegarán al mercado cada año alcance cientos de gigavatios-hora para el final de la década de 2020.

15 Están en uso diferentes tipos de baterías químicas, todas ellas basadas en la oxidación y reducción del litio. Los compuestos catódicos utilizados ampliamente incluyen lithium cobalt oxide (óxido de cobalto y litio - LCO), lithium manganese oxide (óxido de litio y manganeso - LMO), lithium nickel manganese cobalt oxide (óxido de litio, níquel y manganeso - NMC), lithium iron phosphate (fosfato de hierro y litio - LFP) y lithium nickel cobalt aluminum oxide (óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio - NCA). En el ánodo, son típicos los compuestos de intercalación de litio-grafito, habiéndose desarrollado también el litio metálico o el lithium titanate (titanato de litio - LTO). El litio se usa además en el electrolito en forma de LiPF_6 . El consumo de litio actual en las baterías de iones de litio representa aproximadamente la mitad de la producción total de litio.

20 El litio también se usa en otros productos tales como baterías primarias de litio, así como en litio soportado sobre vidrio, cerámicas, polímeros, polvos de fundición, aleaciones, grasas y productos farmacéuticos.

25 A partir de lo anterior, resulta evidente que quedarán disponibles cantidades masivas de litio en todos los tipos de chatarra de producción y en bienes de servicio al final de su vida útil. La recuperación de ese litio puede ofrecer perspectivas industriales interesantes si se desarrollan procesos eficientes.

30 Hasta ahora, el reciclaje de litio a partir de materiales no relacionados con baterías se limitaba al reacondicionamiento de determinadas chatarras de producción del proceso de producción, como en la industria de vidrio y cerámica. Por lo tanto, se espera que el énfasis futuro se centre en la recuperación del litio de las baterías de iones de litio.

35 Las baterías de iones de litio implican compuestos complejos que suelen comprender metales especialmente valiosos tales como níquel y cobalto. Por lo tanto, la investigación en el campo del reciclado de baterías se ha centrado en la recuperación de estos metales en lugar de en el litio. La bibliografía describe varios procesos hidrometalúrgicos que usan una variedad de etapas de extracción y purificación para recuperar níquel y cobalto de polvo derivado de chatarras de baterías de iones de litio. El litio generalmente termina diluido en el licor residual de la última etapa hidrometalúrgica. A menudo, esta corriente va directamente a la planta de tratamiento de aguas residuales sin ningún intento de recuperar el litio. No obstante, en muy pocos casos, el litio se recupera por precipitación; esta etapa solo ofrece generalmente un bajo rendimiento de recuperación, salvo que se combine con una etapa de cristalización y evaporación que requiere un elevado uso de energía.

40 Como alternativa a un proceso completamente hidrometalúrgico, se podría optar por un procedimiento híbrido que comprende una primera etapa pirometalúrgica. La pirometalurgia tiene la ventaja notable de ser sólida y flexible con respecto a la composición de la alimentación, a partir de la cual los elementos específicos pueden concentrarse fácilmente en una de las fases metalúrgicas. Por lo tanto, desde una perspectiva de reciclaje de litio, se puede prever una amplia variedad de chatarras que contienen litio, incluyendo baterías primarias, pilas recargables, vidrios, cerámicas, polímeros y polvos de fundición.

45 En el contexto del reciclado de baterías de iones de litio, la recuperación de litio mediante pirometalurgia se ha descrito en "Valorisation of battery recycling slags" (Proceedings of the second international slag valorization symposium, páginas 365-373, 20 de abril de 2011). El litio es uno de los elementos más fácilmente oxidables y se supone que pasa a formar parte de la escoria. Posteriormente, se describe un proceso hidrometalúrgico para recuperar el litio de la escoria. Sin embargo, es un proceso complejo debido a la dilución del litio en la escoria, lo que produce licores diluidos que contienen niveles de litio escasamente aprovechables.

50 La presente invención resuelve este problema de dilución concentrando el litio en los humos de una operación de fundición en lugar de en la escoria. Estos humos se forman en cantidades mucho más pequeñas en comparación con la escoria, ofreciendo así un producto de partida más interesante para un proceso hidrometalúrgico. Además, los humos de litio concentrado se pueden lixiviar fácilmente, facilitando de esta manera las etapas de purificación. Este resultado se logra mediante la adición de una fuente adecuada de cloruros al horno de fundición.

65

Cabe señalar que la formación y la vaporización de litio como LiCl, usando CaCl₂ como fuente de cloruros, se ha descrito en el contexto de la recuperación de litio de a partir de la espodumena. De hecho, se ha descrito un proceso en donde se mezcla una espodumena finamente triturada con CaCl₂ en polvo, sometándose la mezcla a un tostado a alta temperatura en la fase sólida.

Este proceso de cloración-tostado se describe en US-2.561.439 y US-2.627.452.

US-2.561.439 enseña un proceso de tostado-cloración al vacío de la espodumena triturada granulada con CaCl₂. Se desprende LiCl, que se condensa y se recupera.

US-2.627.452 enseña una conversión térmica preliminar de alfa a beta espodumena, seguida por la adición de CaCl₂ y por un segundo tratamiento térmico en un horno giratorio, en donde se forma LiCl, que se volatiliza.

Este proceso de cloración-tostado también se ha aplicado a una escoria que contiene litio obtenida a partir de procesos de fundición con reducción para la recuperación de metales de las baterías de litio agotadas. Esto se muestra en CN 107964593 A, en donde la escoria solidificada que contiene litio se tritura primero y luego se mezcla con un cloruro metálico tal como CaCl₂. Posteriormente, la mezcla se tuesta y se captura el LiCl desprendido. Dicho proceso multietapa que comprende la producción de la escoria mediante fusión, la solidificación de la escoria, su trituración, mezclado con CaCl₂ fino, tostado de la mezcla y captura del LiCl es, sin embargo, costoso y requiere mucha energía.

Sin embargo, en el presente proceso, se hace un buen uso del hecho de que se obtienen fases líquidas durante la fundición, lo que permite la recuperación combinada de metales valiosos tales como hierro, cobre, cobalto y níquel en una fase de aleación, y de litio en los humos, en una sola operación. En comparación con la técnica anterior mencionada anteriormente, el presente proceso tiene una ventaja de eficiencia significativa ya que no es necesario separar la escoria, mezclarla con una fuente de cloruro y luego volver a calentarla para realizar la evaporación de LiCl.

Con este fin se describe un proceso para la concentración de litio en humos metalúrgicos, que comprende las etapas de:

- proporcionar un horno metalúrgico de baño fundido;
- preparar una carga metalúrgica que comprende material que contiene litio, metales de transición y agentes fundentes;
- fundir los agentes de carga metalúrgica y fundentes en condiciones reductoras en dicho horno, obteniendo de este modo un baño de fundido con una fase de aleación y una de escoria; y,
- opcionalmente, separar la fase de aleación de la fase de escoria;

caracterizado por que una parte importante del litio se evapora como LiCl desde la escoria fundida, mediante la adición de cloruro alcalino o alcalinotérreo al proceso.

La adición de cloruros que producen la evaporación de LiCl se puede realizar en la escoria fundida, después de que se haya separado de la aleación, por ejemplo por golpeado.

Por una parte importante del litio se entiende al menos 50 % en peso del litio que entra en el proceso. Por "adición de cloruro alcalino o alcalinotérreo" se entiende que también se puede añadir una mezcla de cloruro alcalino y alcalinotérreo.

En este proceso, los metales de transición del mayor interés son hierro, cobre, níquel y cobalto.

En una realización preferida, el cloruro alcalino o alcalinotérreo puede alimentarse al horno como parte de la carga metalúrgica, como parte de los agentes fundentes o añadirse por separado a la escoria líquida durante o después de la fundición.

La estequiometría del cloruro se determina según las reacciones:



en el caso de CaCl₂ o MgCl₂, respectivamente.

Una cantidad superestequiométrica de cloruro ayuda a que estas reacciones procedan hasta completarse. La cantidad de cloruros que se añaden debería ser preferiblemente al menos estequiométrica con respecto al litio en los humos. Más preferiblemente, se usa un exceso estequiométrico de más de 10 %.

Quando se desean rendimientos muy altos, la cantidad de cloruros que se añaden debería ser preferiblemente al menos estequiométrica con respecto al litio en la escoria. Más preferiblemente, se usa un exceso estequiométrico de más de 10 %. Esto, combinado con el uso de CaCl_2 , garantizará un rendimiento en la evaporación de litio de más de 80 %, o incluso de más de 90 %.

5 Las fuentes de cloruro preferidas son MgCl_2 , más preferiblemente, CaCl_2 . Estos cloruros tienen un elevado punto de ebullición de respectivamente 1412 °C y 1935 °C a presión normal, garantizando una buena disponibilidad de estos cloruros para reaccionar con el litio oxidado en la escoria a la temperatura de funcionamiento del horno de fundición.

10 El proceso es particularmente adecuado para concentrar litio presente en materiales que también contienen níquel y/o cobalto. A continuación se mantiene una $p\text{O}_2$ lo suficientemente baja para reducir una parte importante de al menos uno de níquel y cobalto al estado metálico, permitiendo que estos elementos se añadan a la fase de aleación. Por parte principal se entiende al menos el 50 % en peso de los metales que entran en el proceso.

15 La persona experta en la técnica sabe cómo variar el potencial redox ajustando la relación entre agentes oxidantes tales como aire u O_2 y agentes reductores. Los agentes reductores típicos son gas natural o carbón, pero también podrían ser fracciones metálicas como aluminio, carbono elemental y plásticos presentes en la carga metalúrgica. El potencial redox puede determinarse monitorizando el rendimiento de los metales tales como níquel y cobalto a la aleación.

20 Se supone que el litio, que se oxida fácilmente, se añade cuantitativamente a la escoria. A continuación, reaccionará con los cloruros añadidos formando LiCl , que se evapora como humo.

25 Por lo tanto, el proceso está especialmente adaptado para tratar materiales que contienen litio que comprenden baterías de litio, su chatarra o sus residuos de producción.

El LiCl que pasa al humo puede separarse y recogerse del gas de combustión usando operaciones unitarias comunes, como depuradores de gases, filtros de bolsas, precipitadores electrostáticos y ciclones.

30 Ejemplos

Baterías al final de su vida útil, con una composición según la Tabla 1, se trituran para permitir una manipulación y dosificación más fáciles.

35 A continuación se prepara un baño fundido en un crisol de alúmina de 2 l, donde 400 g de una escoria de partida se calientan y se funden en un horno de inducción a una temperatura de 1500 °C. Esta escoria de partida es el resultado de una operación previa y se usa para proporcionar un baño líquido al que se pueden añadir las baterías. La composición de la escoria se proporciona en la Tabla 2.

40 Una vez fundida la escoria, las baterías se añaden junto con fundentes de piedra caliza y arena. Las adiciones se realizan gradualmente durante un período de 2 horas. Durante este tiempo se sopla O_2 a una velocidad de 160 l/hora por encima del baño para quemar el Al metálico y el carbono presente en las baterías.

45 Después de la adición final de la chatarra de batería, se sopla el CO a través del baño a una velocidad de 60 l/hora durante 30 minutos para obtener un baño homogéneo y fijar el nivel de reducción final. Se toman muestras de aleación y escoria. El balance de masas de la escoria y la aleación se muestra en la Tabla 2. Los rendimientos se calculan basándose únicamente en las fases de aleación y escoria, descartando así pérdidas (poco importantes) o arrastre a la fase gaseosa.

50 Tabla 1: Composición de las baterías

	Al	Co	Cu	Ni	Li
Baterías (% en peso)	7	16	9	2,5	2,5

Tabla 2: Balance de materiales detallado de la operación de fusión antes de la adición de cloro

Entrada	Masa (g)	Al (% en peso)	Si (% en peso)	Ca (% en peso)	Co (% en peso)	Cu (% en peso)	Ni (% en peso)	Li (% en peso)
Escoria de partida	400	20	13	19	0,2	-	0,1	3,8
Baterías	1000	7	-	-	16	9	2,5	2,0
Caliza	300	-	2,2	38,0	-	-	-	-

Arena	100	-	46,7	-	-	-	-	-
-------	-----	---	------	---	---	---	---	---

Salida	Masa (g)	Si (% en peso)	Ca (% en peso)	Co (% en peso)	Cu (% en peso)	Ni (% en peso)	Li (% en peso)	Al (% en peso)
Aleación	270	0,0	0,0	58,1	33,1	8,8	0,0	0,0
Escoria	950	11,0	19,9	0,5	0,1	0,1	3,8	15,7

Rendimiento	Masa (g)	Si (%)	Ca (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Li (%)	Al (%)
Aleación	22	0,0	0,0	97,2	99,0	94,6	0,0	0,0
Escoria	78	100,0	100,0	2,8	1,0	5,4	100,0	100,0

Manteniéndose a 1500 °C, se sopla argón a una velocidad de 60 l/hora a través del baño líquido para asegurar la mezcla de la escoria. Según este experimento, es evidente que sin la adición de cloruros, el Li permanece en la escoria.

Comenzando cada vez desde la escoria portadora de litio según la Tabla 2 anterior, se realizaron 4 experimentos diferentes que difieren solo en la cantidad total de CaCl_2 agregada. Estas 4 cantidades representan 0 %, 60 %, 100 % y 120 % del cloruro necesario para la reacción estequiométrica con el Li presente en la escoria. CaCl_2 se añade gradualmente durante las primeras horas en 12 adiciones iguales cada 5 minutos. Antes de la prueba, el CaCl_2 se seca a una temperatura de 150 °C para eliminar cualquier exceso de agua. Se deja reaccionar la escoria durante 30 minutos adicionales después de la última adición de CaCl_2 , mientras continúa el soplado de gas con Ar.

Se toman muestras de la escoria antes de la adición de CaCl_2 , después de la adición final, y 30 minutos después de la última adición. Los resultados se muestran en la Tabla 3, junto con el rendimiento global del Li a los humos.

Para una adición subestequiométrica de 60 %, todo el CaCl_2 reacciona con el Li de la escoria para formar LiCl volátil. Una cantidad estequiométrica de CaCl_2 al 100 % sin embargo no es suficiente para vaporizar cuantitativamente el litio. Una cantidad superestequiométrica de 120 %, equivalente a un exceso de 20 %, logra un rendimiento de litio de 96 %.

Todas las muestras de los humos muestran una concentración de litio de 15 %, que corresponde a un contenido de LiCl de más de 90 %. El resto es principalmente CaCl_2 presente debido al transporte mecánico.

Tabla 3: Contenido de Li de la escoria en función del tiempo y la estequiometría (CaCl_2)

CaCl_2	Contenido de Li en la escoria			Paso de Li al humo
Estequiometría	Antes de la adición	Después de finalizar la adición	30 min después de finalizar la adición	
0 %	3,8	3,8	3,7	3 %
60 %	3,8	1,8	1,5	60 %
100 %	3,8	1,3	0,78	79 %
120 %	3,8	1,5	0,17	96 %

De manera similar a los 4 experimentos con CaCl_2 , se realizaron 2 experimentos usando MgCl_2 . Los resultados se muestran en la Tabla 4. Los rendimientos de litio son notablemente más bajos, aunque siguen siendo satisfactorios, en particular cuando se usa una estequiometría de 200 %.

Tabla 4: Contenido de Li de la escoria en función del tiempo y la estequiometría (MgCl_2)

MgCl_2	Contenido de Li en la escoria			Paso de Li al humo
Estequiometría	Antes de la adición	Después de finalizar la adición	30 min después de finalizar la adición	
100 %	3,8	2,2	1,9	51 %
200 %	3,8	1,0	0,8	78 %

También se ensayó el NaCl como agente de cloración, dando como resultado un rendimiento de 26 % cuando se usó una estequiometría de 100 %. Una adición superestequiométrica de NaCl al 250 % da como resultado rendimientos satisfactorios de 50 % o más. Esto se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Contenido de Li de la escoria en función del tiempo y la estequiometría (NaCl)

NaCl	Contenido de Li en la escoria			Paso de Li al humo
Estequiometría	Antes de la adición	Después de finalizar la adición	30 min después de finalizar la adición	
100 %	3,8	3,0	2,8	26 %
250 %	3,8	2,1	1,8	53 %

REIVINDICACIONES

1. Se describe un proceso para la concentración de litio en humos metalúrgicos, que comprende las etapas de:
5
 - proporcionar un horno metalúrgico de baño fundido;
 - preparar una carga metalúrgica que comprende material que contiene litio, metales de transición y agentes fundentes;
 - fundir los agentes de carga metalúrgica y fundentes en condiciones reductoras en dicho horno, obteniendo de este modo un baño de fundido con una y fase de aleación y una de a escoria; y,
 - opcionalmente, separar la fase de aleación de la fase de escoria;
- caracterizado por que una parte importante del litio se evapora como LiCl desde la escoria fundida, mediante la adición de cloruro alcalino y/o alcalinotérreo al proceso.
15
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el cloruro alcalino y/o alcalinotérreo se añade al proceso como parte de la carga metalúrgica, o como parte de los agentes fundentes o se añade a la escoria líquida durante o después de la fusión.
20
3. Proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el cloruro alcalino y/o alcalinotérreo se añade en una cantidad correspondiente a un exceso estequiométrico con respecto al Li en los humos.
25
4. Proceso según la reivindicación 3, en donde el exceso estequiométrico de cloruro alcalino y/o alcalinotérreo asciende como mínimo a 10 %.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el cloruro alcalino y/o alcalinotérreo es CaCl₂.
30
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material que contiene litio también contiene níquel y/o cobalto, y en donde la pO₂ se mantiene lo suficientemente baja para reducir una parte importante de al menos uno de níquel y cobalto en la fase de aleación.
7. Proceso según la reivindicación 6, en donde el material que contiene litio comprende baterías de Li, su chatarra o sus residuos de producción.