

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 120**

21 Número de solicitud: 202390157

51 Int. Cl.:

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.05.2022

30 Prioridad:

06.09.2021 CN 202111036546

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.01.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (60.0%)**

**No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan, Guangdong CN;

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (35.0%) y**

HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD. (5.0%)

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Método para extraer litio de una batería de litio de desecho**

ES 2 957 120 A2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 120**

21 Número de solicitud: 202390157

57 Resumen:

Método para extraer litio de una batería de litio de desecho.

En la presente invención se da a conocer un método para extraer litio de una batería de litio de desecho, que comprende las siguientes etapas: poner polvo de electrodo positivo de una batería de litio de desecho en ácido clorhídrico para lixiviar; filtrar para obtener un lixiviado; retirar cobre y hierro del lixiviado; introducir gas sulfuro de hidrógeno para la reacción; llevar a cabo separación sólido-líquido para obtener un primer residuo de filtro y un primer filtrado; añadir permanganato de potasio al primer filtrado, y realizar separación sólido-líquido para obtener un segundo residuo de filtro y un segundo filtrado; realizar pirólisis por pulverización sobre el segundo filtrado para obtener partículas sólidas; lavar las partículas sólidas con agua para obtener una disolución de lavado; recoger el gas de cola generado por pirólisis por pulverización después de la pulverización con agua, y mezclar la misma con la disolución de lavado para obtener una disolución de sal de litio. En la presente invención, el polvo de electrodo positivo se lixivia con ácido clorhídrico para obtener un lixiviado de ácido clorhídrico, luego, las impurezas de cobre y hierro en el lixiviado se retiran secuencialmente, el cobalto de níquel se precipita usando sulfuro de hidrógeno, se añade permanganato de potasio para precipitar iones de manganeso, el aluminio y magnesio en la disolución se convierten en un óxido por pirólisis por pulverización, y se separa la sal de litio. Todo el proceso de reacción no requiere una extracción con disolvente orgánico, reduciendo de ese modo la pérdida de litio.



DESCRIPCIÓN

Método para extraer litio de una batería de litio de desecho

5 **Campo**

La invención pertenece al campo técnico de la recuperación de baterías de litio de desecho, específicamente a un método para extraer litio de baterías de litio de desecho.

10 **Antecedentes**

Debido a la buena seguridad, alta densidad de energía, protección ambiental y buen rendimiento electroquímico, se usan ampliamente baterías de iones de litio ternario en los campos de los productos electrónicos, suministros de energía móviles y nuevos vehículos de energía. Sin embargo, después de múltiples ciclos de carga y descarga, el material activo en la batería perderá su actividad, dando como resultado una disminución en la capacidad de la batería y que la batería se deseché. Con el uso generalizado de baterías de iones de litio, inevitablemente se producirá una gran cantidad de baterías de desecho. Si se desechan aleatoriamente, se provocará una contaminación grave al medio ambiente. Al mismo tiempo, el material de electrodo positivo contiene una variedad de metales preciosos y raros tales como níquel, cobalto y litio. Entre ellos, los elementos de Ni y Co son metales no ferrosos de alto valor. El precio del elemento Ni puede alcanzar 400.000 RMB/tonelada al precio más alto, y el precio del cobalto también ha aumentado hasta 370.000 RMB/tonelada. Puede decirse que el reciclaje de baterías de iones de litio de desecho no solo es ecológico y respetuoso con el medio ambiente, sino también con grandes retornos. Por lo tanto, desde la perspectiva de la protección del medio ambiente y el reciclaje de recursos, es muy importante elegir un método apropiado para desechar baterías de desecho.

En la actualidad, se ha realizado mucha investigación sobre la recuperación de metales valiosos en baterías de iones de litio de desecho. Un método de reciclaje tradicional es adoptar un proceso de lixiviación con ácido. En primer lugar, la batería de iones de litio de desecho debe desmontarse para obtener polvo de electrodo positivo, y luego el valioso metal se lixivia con ácido fuerte. El metal se trata con un agente oxidante tal como H_2O_2 y un agente reductor Na_2SO_3 . Después de que la disolución se purifique, se obtienen disoluciones de sal de níquel cobalto y manganeso puras mediante el proceso de extracción de la disolución. Finalmente, el metal se recupera a través de separación elemental o se añade una cierta cantidad de

disoluciones de sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en proporción para formar la disolución madre del precursor del material de electrodo positivo regenerado. Aunque el proceso del método es simple, la eficiencia es muy baja, y se generaría una gran cantidad de aguas residuales, lo que provoca contaminación al medio ambiente, y también
5 tiene el problema de una baja tasa de recuperación de Li. Por otro lado, existe un requisito elevado para el contenido de impurezas de materiales de batería. Las baterías de iones de litio de desecho contienen hierro, aluminio, cobre, magnesio y otros elementos, y es necesario purificar la disolución de lixiviación durante el proceso de reciclaje de metales valiosos en la batería. En la actualidad, se usa principalmente el método de separación y recuperación de
10 metales secuencialmente, lo que supone un proceso largo y un alto coste, y el extractante incluso tiene la capacidad de extraer litio, reduciendo de ese modo la tasa de recuperación de litio. Si la disolución de lixiviación se usa directamente como precursor del material de electrodo positivo, la recuperación de litio no se tendría en consideración. Por lo tanto, bajo la premisa de garantizar la recuperación completa de níquel, cobalto y manganeso, es necesario
15 aumentar la tasa de recuperación de litio al mismo tiempo.

Sumario

La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos
20 existentes en la técnica anterior mencionada anteriormente. Por este motivo, la presente invención propone un método para extraer litio de baterías de litio de desecho.

Según un aspecto de la presente invención, se propone un método para extraer litio de
baterías de litio de desecho, que comprende las siguientes etapas:

25 S1: lixiviar polvo de electrodo positivo de las baterías de litio de desecho en ácido clorhídrico, y obtener una disolución de lixiviación por filtración;

S2: retirar el cobre y el hierro de la disolución de lixiviación, y luego introducir gas sulfuro de
30 hidrógeno para la reacción, y realizar separación sólido-líquido para obtener un primer residuo de filtro y un primer filtrado;

S3: añadir permanganato de potasio al primer filtrado, y realizar separación sólido-líquido para
obtener un segundo residuo de filtro y un segundo filtrado;

35 S4: realizar pirólisis por pulverización sobre el segundo filtrado para obtener partículas sólidas

y gas de cola, lavar las partículas sólidas con agua para obtener una disolución, lavar y recoger el gas de cola y luego mezclar el gas de cola con la disolución para obtener una disolución de sal de litio.

- 5 En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S1, la concentración del ácido clorhídrico es de 1,0-6,0 mol/l, y la razón sólido-líquido del polvo de electrodo positivo con respecto al ácido clorhídrico es de 100-250 g/l.

10 En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S1, también se añade peróxido de hidrógeno para participar en la lixiviación. El peróxido de hidrógeno puede mejorar la velocidad de lixiviación.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S2, el proceso de retirada de cobre y hierro es: añadir polvo de hierro a la disolución de lixiviación para realizar una reacción de desplazamiento, añadir un agente oxidante y ajustar el pH a 3,5-4,0 después de que se complete la reacción, realizar separación sólido-líquido para retirar el residuo de cobre y hierro.

20 En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, en la etapa S2, la razón molar de la cantidad de polvo de hierro añadida con respecto al contenido de iones de cobre en la disolución de lixiviación es de (1,0-1,1):1.

25 En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, en la etapa S2, se usa carbonato de calcio para ajustar el pH. El carbonato de calcio es barato, y también puede retirar el ion fluoruro y el ion fosfato mientras se ajusta el pH.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, en la etapa S2, el agente oxidante es uno o más de gas cloro, peróxido de hidrógeno o ácido nítrico.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S2, la presión del sulfuro de hidrógeno es de 200-300 kPa; preferiblemente, la temperatura de reacción del gas sulfuro de hidrógeno introducido es de 65-125 °C.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S2, el primer residuo de filtro es el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto, y el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto se disuelve en ácido sulfúrico para obtener una disolución de sulfato de níquel y sulfato de

cobalto, que puede usarse como disolución precursora.

En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S3, el permanganato de potasio se añade mediante valoración hasta que no se produzca más precipitación.

5

En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S4, la temperatura de la pirólisis por pulverización es de 600-1350 °C, y la presión del gas portador es de 0,1-0,3 MPa.

En algunas realizaciones de la presente invención, en la etapa S4, se añade carbonato a la disolución de sal de litio para la reacción para obtener precipitado de carbonato de litio; preferiblemente, la temperatura de la reacción es de 80-95 °C. El carbonato de litio se usa como fuente de litio para el material de electrodo positivo. Además, la precipitación de carbonato de litio también se refina y se purifica.

15 Según una realización preferida de la presente invención, tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

1. En la presente invención, el polvo de electrodo positivo de la batería de desecho se lixivia con ácido clorhídrico para obtener una disolución de lixiviación de ácido clorhídrico. Después de retirar las impurezas de cobre y hierro en la disolución de lixiviación a su vez, se usa sulfuro de hidrógeno para precipitar níquel y cobalto, y se añade permanganato de potasio para precipitar iones de manganeso para generar dióxido de manganeso. Finalmente, el aluminio y el magnesio en la disolución se convierten en óxidos a través de pirólisis por pulverización, y la sal de litio se separa. Todo el proceso de reacción no requiere extracción con disolvente orgánico, lo que reduce la pérdida de litio. Con el fin de garantizar el progreso suave de la posterior pirólisis por pulverización, la presente invención usa ácido clorhídrico para lixiviar el polvo de electrodo positivo. Dado que la disolución de lixiviación contiene magnesio y aluminio, los extractantes orgánicos ordinarios no pueden realizar la separación, se usa sulfuro de hidrógeno para precipitar níquel y cobalto, y se usa permanganato de potasio para oxidar iones de manganeso para obtener dióxido de manganeso, y finalmente se usa pirólisis por pulverización. Se utilizan las características volátiles del cloruro de hidrógeno y cloruro de litio, y se descomponen térmicamente cloruro de aluminio y cloruro de magnesio en óxidos y se separan.

2. La presente invención tiene un proceso corto y un bajo coste de producción, se omite el proceso de extracción del disolvente orgánico, se evita la pérdida de litio y se mejora el

rendimiento de litio en la disolución de lixiviación.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La presente invención se describirá adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos adjuntos y ejemplos, en los que:

la figura 1 es un diagrama de flujo de proceso del ejemplo 1 de la presente invención.

10 Descripción detallada

A continuación en el presente documento, el concepto y los efectos técnicos de la divulgación se describirán clara y completamente a continuación en combinación con los ejemplos de la presente divulgación, para comprender completamente el propósito, las características y los efectos de la divulgación. Aparentemente, los ejemplos descritos son solo algunos ejemplos de la presente invención, en lugar de todos los ejemplos. Basándose en los ejemplos de la presente divulgación, otros ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica, siempre que no requieran ningún trabajo creativo, pertenecen al alcance de protección de la presente divulgación.

20 Ejemplo 1

Un método para extraer litio de baterías de litio de desecho, con referencia a la figura 1, el proceso específico fue:

(1) lixiviación: se pusieron 100 g de polvo de electrodo positivo de batería de litio de desecho en 1 l de ácido clorhídrico con una concentración de 6,0 mol/l, y se añadieron 100 ml de peróxido de hidrógeno para lixiviar durante 5 h; después de que se completara la reacción, se filtró para obtener disolución de lixiviación y residuo de negro de carbón;

Detección de disolución de lixiviación:

Composición	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe
Fracción en masa (g)	6,01	36,06	14,38	19,02	0,69	1,52	0,61

(2) reemplazo por reducción: se añadió polvo de hierro a la disolución de lixiviación obtenida

en la etapa (1), la razón molar de la cantidad de polvo de hierro añadida con respecto al contenido de iones de cobre en la disolución de lixiviación fue de 1,1:1;

(3) hidrólisis oxidativa: después de que se completara la reacción de la etapa (2), se añadió gas cloro y se añadió carbonato de calcio para ajustar el pH a 3,5-4,0, y el residuo de hierro y cobre y el filtrado se obtuvieron después de la separación sólido-líquido;

(4) sedimentación de níquel y cobalto: a una temperatura de 65-70 °C, se introdujo gas sulfuro de hidrógeno a una presión de 200 kPa en el filtrado obtenido en la etapa (3) hasta que el níquel y el cobalto precipitaron por completo, y el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto y el filtrado rico en litio se prepararon respectivamente después de la separación sólido-líquido;

(5) valoración por oxidación: se añadió permanganato de potasio al filtrado rico en litio obtenido en la etapa (4) mediante valoración hasta que ya no se produjo precipitación (es decir, la disolución ya no se volvió incolora después de agitar), y el precipitado de dióxido de manganeso se separó;

(6) pirólisis por pulverización: el filtrado restante de la etapa (5) se sometió a pirólisis por pulverización, la temperatura de la pirólisis por pulverización se controló a 600-700 °C, y la presión del gas portador a 0,1 MPa para obtener partículas sólidas de óxido;

(7) precipitación de litio en agua: el óxido producido por pirólisis por pulverización en la etapa (6) se lavó con agua para obtener una disolución, y el gas de cola generado por pirólisis por pulverización se sometió a enjuague con agua y se recogió y mezcló con la disolución para preparar una disolución de sal de litio;

(8) a una temperatura de 80-95 °C, se añadió carbonato a la disolución de sal de litio, y el precipitado obtenido por separación era carbonato de litio. Después del refinamiento y la purificación del carbonato de litio, pudo obtenerse carbonato de litio puro.

Se pesó que el carbonato de litio refinado eran 31,50 g, y se calculó que el rendimiento de litio era del 98,47 %.

Ejemplo 2

Un método para extraer litio de baterías de litio de desecho, el proceso específico fue:

- (1) lixiviación: se pusieron 100 g de polvo de electrodo positivo de batería de litio de desecho en 0,5 l de ácido clorhídrico con una concentración de 3,0 mol/l, y se añadieron 800 ml de peróxido de hidrógeno para lixiviar durante 6 h; después de que se completara la reacción, se
5 filtró para obtener disolución de lixiviación y residuo de negro de carbón;

Detección de líquido de lixiviación:

Composición	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe
Fracción en masa (g)	6,11	35,23	14,21	18,97	0,71	1,49	0,64

- (2) reemplazo por reducción: se añadió polvo de hierro a la disolución de lixiviación obtenida en la etapa (1), la razón molar de la cantidad de polvo de hierro añadida con respecto al contenido de iones de cobre en la disolución de lixiviación fue de 1,05:1;

- (3) hidrólisis oxidativa: después de que se completara la reacción de la etapa (2), se añadió
15 gas cloro y carbonato de calcio para ajustar el pH a 3,5-4,0, y el residuo de hierro y cobre y el filtrado se obtuvieron después de la separación sólido-líquido;

- (4) sedimentación de níquel y cobalto: a una temperatura de 80-90 °C, se introdujo gas sulfuro de hidrógeno a una presión de 300 kPa en el filtrado obtenido en la etapa (3) hasta que el
20 níquel y el cobalto precipitaron por completo, y el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto y el filtrado rico en litio se prepararon respectivamente después de la separación sólido-líquido;

- (5) valoración por oxidación: se añadió permanganato de potasio al filtrado rico en litio obtenido en la etapa (4) mediante valoración hasta que ya no se produjo precipitación (es
25 decir, la disolución ya no se volvió incolora después de agitar), y el precipitado de dióxido de manganeso se separó;

- (6) pirólisis por pulverización: el filtrado restante de la etapa (5) se sometió a pirólisis por pulverización, la temperatura de la pirólisis por pulverización se controló a 800-900 °C, y la
30 presión del gas portador a 0,2 MPa para obtener partículas sólidas de óxido;

- (7) precipitación de litio en agua: el óxido producido por pirólisis por pulverización en la etapa (6) se lavó con agua para obtener una disolución, y el gas de cola generado por pirólisis por pulverización se sometió a enjuague con agua y se recogió y mezcló con la disolución para

preparar una disolución de sal de litio;

(8) a una temperatura de 80-95 °C, se añadió carbonato a la disolución de sal de litio, y el precipitado obtenido por separación era carbonato de litio. Después del refinamiento y la purificación del carbonato de litio, pudo obtenerse carbonato de litio puro.

Se pesó que el carbonato de litio refinado eran 31,93 g, y se calculó que el rendimiento de litio era del 98,18 %.

Ejemplo 3

Un método para extraer litio de baterías de litio de desecho, el proceso específico fue:

(1) lixiviación: se pusieron 100 g de polvo de electrodo positivo de batería de litio de desecho en 0,8 l de ácido clorhídrico con una concentración de 1,0 mol/l, y se añadieron 120 ml de peróxido de hidrógeno para lixiviar durante 5 h; después de que se completara la reacción, se filtró para obtener disolución de lixiviación y residuo de negro de carbón;

Detección de líquido de lixiviación:

Composición	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe
Fracción en masa (g)	6,09	35,65	14,30	19,00	0,63	1,47	0,53

(2) reemplazo por reducción: se añadió polvo de hierro a la disolución de lixiviación obtenida en la etapa (1), la razón molar de la cantidad de polvo de hierro añadida con respecto al contenido de iones de cobre en la disolución de lixiviación fue de 1,1:1;

(3) hidrólisis oxidativa: después de que se completara la reacción de la etapa (2), se añadió ácido nítrico y se añadió carbonato de calcio para ajustar el pH a 3,5-4,0, y el residuo de hierro y cobre y el filtrado se obtuvieron después de la separación sólido-líquido;

(4) sedimentación de níquel y cobalto: a una temperatura de 85-95 °C, se introdujo gas sulfuro de hidrógeno a una presión de 250 kPa en el filtrado obtenido en la etapa (3) hasta que el níquel y el cobalto precipitaron por completo, y el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto y el filtrado rico en litio se prepararon respectivamente después de la separación sólido-líquido;

(5) valoración por oxidación: se añadió permanganato de potasio al filtrado rico en litio obtenido en la etapa (4) mediante valoración hasta que ya no se produjo precipitación (es decir, la disolución ya no se volvió incolora después de agitar), y el precipitado de dióxido de manganeso se separó;

5

(6) pirólisis por pulverización: el filtrado restante de la etapa (5) se sometió a pirólisis por pulverización; la temperatura de la pirólisis por pulverización se controló a 950-1350 °C, y la presión del gas portador a 0,1 MPa para obtener partículas sólidas de óxido;

10 (7) precipitación de litio en agua: el óxido producido por pirólisis por pulverización en la etapa (6) se lavó con agua para obtener una disolución, y el gas de cola generado por pirólisis por pulverización se sometió a enjuague con agua y se recogió y mezcló con la disolución para preparar una disolución de sal de litio;

15 (8) a una temperatura de 80-95 °C, se añadió carbonato a la disolución de sal de litio, y el precipitado obtenido por separación era carbonato de litio. Después del refinamiento y la purificación del carbonato de litio, puede obtenerse carbonato de litio puro.

20 Se pesó que el carbonato de litio refinado eran 31,61 g, y se calculó que el rendimiento de litio era del 97,52 %.

Los ejemplos de la presente divulgación se describieron en detalle anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos, pero la presente divulgación no se limita a los ejemplos descritos. Dentro del alcance del conocimiento que posee el experto habitual en la técnica, pueden realizarse diversas modificaciones sin apartarse del propósito de la presente invención. Además, en el caso de que no haya conflicto, los ejemplos de la presente invención y las características en los ejemplos pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Método para extraer litio de baterías de litio de desecho, que comprende las siguientes etapas:

5

S1: lixiviar polvo de electrodo positivo de las baterías de litio de desecho en ácido clorhídrico, y obtener una disolución de lixiviación por filtración;

10

S2: retirar cobre y hierro de la disolución de lixiviación, y luego introducir gas sulfuro de hidrógeno para la reacción, y realizar separación sólido-líquido para obtener un primer residuo de filtro y un primer filtrado;

15

S3: añadir permanganato de potasio al primer filtrado, y realizar separación sólido-líquido para obtener un segundo residuo de filtro y un segundo filtrado;

20

S4: realizar pirólisis por pulverización sobre el segundo filtrado para obtener partículas sólidas y gas de cola, lavar las partículas sólidas con agua para obtener una disolución, lavar y recoger el gas de cola y luego mezclar el gas de cola con la disolución para obtener una disolución de sal de litio.

2. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S1, la concentración del ácido clorhídrico es de 1,0-6,0 mol/l, y la razón sólido-líquido del polvo de electrodo positivo con respecto al ácido clorhídrico es de 100-250 g/l.

25

3. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S2, el proceso de retirada de cobre y hierro es: añadir polvo de hierro a la disolución de lixiviación para realizar una reacción de desplazamiento, añadir un agente oxidante y ajustar el pH a 3,5-4,0 después de que se complete la reacción, realizar separación sólido-líquido para retirar el residuo de cobre y hierro.

30

4. Método según la reivindicación 3, en el que en la etapa S2, la razón molar de la cantidad de polvo de hierro añadida con respecto al contenido de iones de cobre en la disolución de lixiviación es de (1,0-1,1):1.

35

5. Método según la reivindicación 3, en el que en la etapa S2, se usa carbonato de calcio para ajustar el pH.

6. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S2, la presión del sulfuro de hidrógeno es de 200-300 kPa; preferiblemente, la temperatura de reacción del gas sulfuro de hidrógeno introducido es de 65-125 °C.

5

7. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S2, el primer residuo de filtro es el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto, y el precipitado de sulfuro de níquel y cobalto se disuelve en ácido sulfúrico para obtener una disolución de sulfato de níquel y sulfato de cobalto.

10

8. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S3, el permanganato de potasio se añade mediante valoración hasta que no se produzca más precipitación.

9. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S4, la temperatura de pirólisis por pulverización es de 600-1350 °C, y la presión del gas portador es de 0,1-0,3 MPa.

15

10. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa S4, se añade carbonato a la disolución de sal de litio para la reacción para obtener precipitado de carbonato de litio; preferiblemente, la temperatura de la reacción es de 80-95 °C.

20

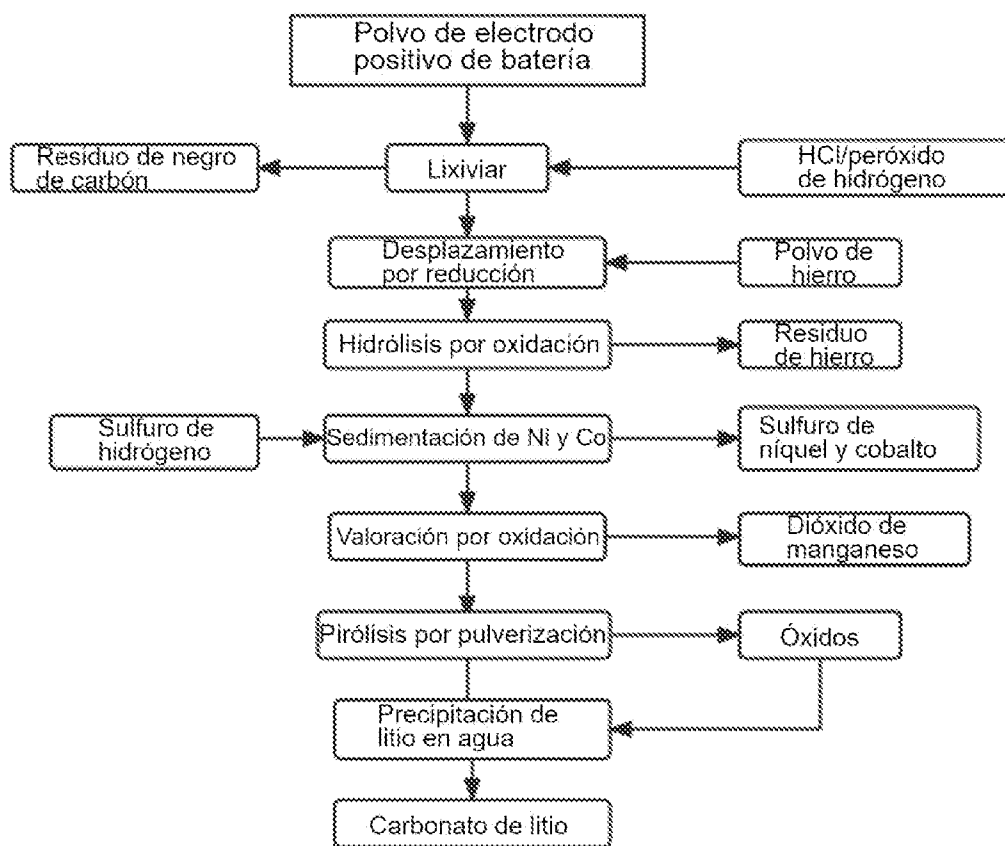


FIG. 1