

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 792**

21 Número de solicitud: 202390067

51 Int. Cl.:

H01M 10/54

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

30.12.2021

30 Prioridad:

19.03.2021 CN 202110295469

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.11.2023

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

25.03.2024

Fecha de concesión:

01.08.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.08.2024

73 Titular/es:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)
No.6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District
528137 Foshan City, Guangdong, CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y
HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO.,
LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**XIE, Yinghao;
YU, Haijun;
LI, Changdong y
LIU, Shumin**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **UN MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN SEGURA DE UNA PIEZA DE ÁNODO DE DESECHO
DE UNA BATERÍA DE IONES DE LITIO Y APLICACIÓN DEL MISMO**

ES 2 954 792 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 792**

21 Número de solicitud: 202390067

57 Resumen:

La invención pertenece al campo técnico del reciclaje de baterías y desvela un método y una aplicación para una recuperación segura de piezas de ánodos de desecho de baterías de iones de litio. El método comprende las siguientes etapas: triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada; mezclar la escoria de aluminio triturada con una solución ácida, agitar con ultrasonidos y a continuación realizar un tamizado en húmedo para obtener una escoria de aluminio y un polvo de batería; la escoria de aluminio obtenida se lava con agua, a continuación se aclara con un supresor de explosiones, centrifugando para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones y, a continuación, se empaqueta y se comprime para obtener un bloque de escoria de aluminio; conectar los dos extremos del bloque de escoria de aluminio a una placa positiva y una placa negativa de un electrodo de CC, respectivamente, aplicar una corriente para fundir el bloque de escoria de aluminio y enfriar para obtener un bloque de escoria de aluminio seguro. En la presente invención, el ácido residual introducido durante el proceso de producción de escoria de aluminio reacciona con una solución saturada de hidróxido de calcio y se neutraliza mediante lavado con una solución saturada de hidróxido de calcio, para evitar una reacción entre la escoria de aluminio y el ácido residual, evitar la liberación de hidrógeno y la generación de calor, y garantizar la seguridad del almacenamiento.

ES 2 954 792 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Un método para la recuperación segura de una pieza de ánodo de desecho de una batería de iones de litio y aplicación del mismo

5

Campo técnico

La invención pertenece al campo técnico del reciclaje de baterías, y específicamente se refiere a un método y a una aplicación para el reciclaje seguro de piezas polares de desecho de baterías de iones de litio.

10

Antecedentes

Durante un proceso de producción de baterías de iones de litio se generará una determinada cantidad de piezas polares de desecho en el procedimiento de producción de piezas polares. En el caso de la producción a gran escala de baterías de iones de litio, se producirá una gran cantidad de piezas polares de desecho. Las piezas polares de desecho contienen una gran cantidad de elementos metálicos tales como níquel, cobalto, manganeso, litio, etc. Y contaminarán el medio ambiente si no se reciclan.

15

El proceso tradicional de recuperación de piezas polares de desecho consiste en triturar la pieza polar, que a continuación se separa y se clasifica en escorias de aluminio y polvo de batería. La escoria de aluminio se lavará con ácido y se separará de nuevo para obtener aluminio metálico. Dado que la escoria de aluminio tendrá ácido residual y humedad después del lavado, la escoria de aluminio separada reaccionará con el ácido residual y el agua, liberando hidrógeno y generando calor. Por lo tanto, la escoria de aluminio tiene el riesgo de quemarse y explotar cuando se almacena. Al mismo tiempo, el polvo de batería obtenido por separación y clasificación contiene aluminio metálico residual. En un posterior proceso de lixiviación ácida, el aluminio metálico residual reaccionará con el ácido para liberar hidrógeno, exponiendo el proceso de lixiviación ácida al riesgo de quema y explosión. El proceso de producción tradicional tiene limitaciones obvias.

20

25

Sumario de la invención

30

La presente invención tiene el objeto de solucionar al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior mencionada anteriormente. Por este motivo, la presente invención propone un método y una aplicación para una recuperación segura de piezas polares de baterías de iones de litio. El método comprende las etapas de lavar una escoria de aluminio con una solución saturada de hidróxido de calcio que, a continuación, neutraliza el ácido residual generado durante el proceso de producción de la escoria de aluminio, para evitar la liberación de hidrógeno y la generación de calor causada por una reacción entre la escoria de aluminio y el ácido residual, garantizando una seguridad de almacenamiento.

35

Para lograr los objetos anteriores, la presente invención comprende las siguientes soluciones técnicas:

40

Un método para una recuperación segura de una pieza de ánodo de desecho de baterías de iones de litio comprende las siguientes etapas:

(1) Triturar y cribar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;

(2) mezclar la escoria de aluminio triturada y una solución ácida, agitar con ultrasonidos y a continuación realizar un tamizado en húmedo para obtener una escoria de aluminio y un polvo de batería;

5 (3) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (2) primero con agua, a continuación con un supresor de explosiones, centrifugar para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones y, a continuación, empaquetar y comprimir la escoria de aluminio supresora de explosiones para obtener un bloque de escoria de aluminio;

10 (4) conectar ambos extremos del bloque de escoria de aluminio a una placa positiva y una placa negativa de un electrodo de CC por separado, aplicar una corriente para fundir la escoria de aluminio y enfriar para obtener un bloque de escoria de aluminio seguro; en la etapa (3), el supresor de explosiones es una solución saturada de hidróxido de calcio.

15 Preferentemente, en la etapa (2), se incluyen además las siguientes etapas: filtrar el polvo de batería y lavar un residuo de filtro resultante para obtener un polvo de ánodo B; mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B y a continuación remojar y agitar la mezcla resultante en una solución de disolución de aluminio, filtrar y lavar el residuo resultante para obtener un polvo de ánodo.

20 Más preferentemente, la solución de disolución de aluminio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en una solución de hidróxido de sodio, una solución de hidróxido de potasio y una solución de hidróxido de calcio.

25 En un proceso tradicional sin una etapa de eliminación del aluminio residual de un polvo de batería, el aluminio residual y el polvo de batería entran directamente en un proceso de lixiviación ácida. En una producción real, para que el polvo de batería tenga un mejor efecto de disolución, el proceso de lixiviación ácida se realiza con un ácido fuerte de alta concentración en condiciones de calentamiento. Durante la lixiviación, el aluminio residual reaccionará rápidamente con la solución de lixiviación (ácido fuerte de alta concentración), lo que provoca a continuación que una gran cantidad de hidrógeno se acumule rápidamente en el tanque de lixiviación y alcance una concentración explosiva, haciendo que el tanque de lixiviación sea un riesgo para la seguridad por explosión.

30 La solución de disolución de aluminio es para disolver el aluminio residual en el polvo de batería para impedir que libere hidrógeno durante el proceso de lixiviación, para evitar que se queme o explote. Aunque la operación de disolución de aluminio con álcali en la presente invención libera hidrógeno, así como el proceso de lixiviación tradicional, en la etapa de disolución de aluminio con álcali de la presente invención se puede controlar la disolución de aluminio para que proceda lentamente reduciendo la concentración de la solución de disolución de aluminio, bajando la temperatura o ajustando otras condiciones, ralentizando así la liberación de hidrógeno y ofreciendo al hidrógeno suficiente tiempo y espacio para escapar de modo que el contenido de hidrógeno no alcance una concentración explosiva. El proceso será intrínsecamente seguro.

40 Más preferentemente, la concentración en volumen de la solución de disolución de aluminio es de 0,003-2 mol/l.

Más preferentemente, la solución de disolución de aluminio tiene una temperatura de 15-45 °C.

Preferentemente, en la etapa (1), el tamizado se realiza con un tamiz con una abertura de 0,1-0,5 mm.

Preferentemente, en la etapa (2), el ácido es uno de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico.

El propósito de la operación de lavado de la escoria de aluminio triturada con la solución ácida es corroer ligeramente la superficie del aluminio metálico con ácido. El polvo de batería se adhiere a la superficie de una lámina de aluminio en una pieza de ánodo y, después de eliminar el polvo de batería, las láminas de aluminio se recuperan como escoria de aluminio. La corrosión leve de la superficie de aluminio puede garantizar que el polvo de batería adherido se caiga y se separe. El proceso de reacción es: $2\text{Al} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\uparrow$.

Preferentemente, en la etapa (2), la relación de sólido-líquido de la escoria de aluminio triturada con respecto a la solución ácida es de 1: (0,3-5) kg/l.

Preferentemente, en la etapa (2), la concentración de la solución ácida es de 0,1-2 mol/l.

Preferentemente, en la etapa (2), la velocidad de agitación es de 60-1000 r/min.

Preferentemente, en la etapa (2), el tiempo de mezcla es de 0,5-60 min.

Preferentemente, en la etapa (2), el tiempo de reacción es de 10-30 min.

El propósito de añadir la solución saturada de hidróxido de calcio es: después de que la escoria de aluminio se lave con ácido (o incluso se lave adicionalmente con agua después del ácido), habrá ácido residual en la superficie de la escoria de aluminio (el lavado adicional con agua después de que el ácido solo puede reducir la concentración de ácido residual en lugar de eliminar el ácido residual por completo), el ácido residual continuará reaccionando con la escoria de aluminio, y la fórmula de reacción es: $2\text{Al} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\uparrow$. El proceso de reacción libera hidrógeno y genera calor al mismo tiempo. La escoria de aluminio obtenida se empaquetará y se almacenará en bolsas grandes y durante el proceso de empaquetado y almacenamiento se liberará hidrógeno y se acumulará calor, lo que puede provocar que el hidrógeno se prenda o incluso explote.

Al lavar con una solución saturada de hidróxido de calcio (o aclarar con una solución saturada de hidróxido de calcio), el ácido residual de la escoria de aluminio reacciona con la solución saturada de hidróxido de calcio, y la fórmula de reacción es $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$. El ácido residual de la escoria de aluminio formada durante el proceso de producción se neutraliza para evitar una reacción entre la escoria de aluminio y el ácido residual, por lo que se prohíbe la liberación de hidrógeno y la generación de calor para evitar la combustión y la explosión, y garantizar la seguridad del proceso de almacenamiento.

Después de aclarar con la solución saturada de hidróxido de calcio, quedará álcali residual en la superficie de la escoria de aluminio. Debido a que la solución saturada de hidróxido de calcio puede reaccionar con el dióxido de carbono en el aire, el álcali residual se consumirá mientras se forma carbonato de calcio al mismo tiempo. El carbonato de calcio generado cubrirá la superficie de la escoria de aluminio y evitará una mayor reacción entre la escoria de aluminio y el agua. $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$.

Preferentemente, en la etapa (3), el lavado con agua se realiza durante 0,5-5 min, y el lavado con el supresor de explosiones se realiza durante 0,5-5 min.

Preferentemente, en la etapa (3), la presión del empaquetamiento y la compresión es de 5-30 MPa.

Preferentemente, en la etapa (4), la placa de electrodos positivos o la placa de electrodos negativos es una placa metálica hueca refrigerada por líquido circulante; el metal es uno de cobre, plata, oro, oro cobreado o plata cobreada.

5

Preferentemente, en la etapa (4), la corriente es de 80-500 A y el tiempo de prueba es de 0,5-5 s.

La composición del bloque de escoria de aluminio es aluminio metálico, y la forma es un bloque de metal formado mediante el tamizado de escoria de aluminio (lámina de aluminio con un tamaño de partícula superior a 0,1-0,5 mm) y a continuación fundido por una fuerte corriente a una alta temperatura.

10

En comparación con la técnica anterior, los efectos beneficiosos de la presente invención son los siguientes:

1. En la presente invención, el ácido residual reacciona con la solución saturada de hidróxido de calcio durante el lavado con una solución saturada de hidróxido de calcio, y el ácido residual formado en el proceso de producción de escoria de aluminio se neutraliza para evitar la reacción entre la escoria de aluminio y el ácido residual, que impide la liberación de hidrógeno y la generación de calor, y garantiza la seguridad del almacenamiento.

15

2. Aprovechar la baja solubilidad del hidróxido de calcio para controlar la alcalinidad del líquido de lavado y evitar un gran exceso de álcali residual. Después del lavado alcalino, la pequeña cantidad restante de lejía puede reaccionar con el dióxido de carbono en el aire para formar carbonato de calcio. El carbonato de calcio es insoluble en agua y envolverá la superficie de las partículas de escoria de aluminio, evitando que el ácido/base residual y la escoria de aluminio reaccionen continuamente para liberar hidrógeno y calor. El carbonato de calcio resultante tiene un tamaño de partícula pequeño, lo que puede reducir eficazmente la probabilidad de ignición del polvo de aluminio, tiene un fuerte efecto antiexplosión y puede inhibir eficazmente la explosión de escoria de aluminio. Eliminar la posibilidad de incendio o explosión debido al apilamiento de la escoria de aluminio, para que la escoria de aluminio producida tenga propiedades intrínsecamente seguras.

20

25

3. Dado que el polvo de batería entrará en el proceso de lixiviación después de la recuperación, el proceso de lixiviación se lixivia con ácidos fuertes, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Si el polvo de batería contiene aluminio metálico, el proceso de lixiviación puede hacer que el aluminio metálico reaccione con un ácido fuerte y produzca hidrógeno gaseoso, lo que puede causar riesgos de incendio y explosión. El polvo de batería recuperado por la presente invención se añade a la solución de aluminio para disolver y separar selectivamente la pequeña cantidad de aluminio metálico que puede incorporarse al polvo de batería debido a la trituración y la separación, evitando al mismo tiempo la disolución de otros elementos metálicos valiosos tales como níquel, cobalto, manganeso y litio. Con la premisa de eliminar los riesgos potenciales para la seguridad del polvo de batería, también puede garantizar que los metales valiosos tales como níquel, cobalto, manganeso y litio, tengan una alta tasa de recuperación.

30

35

4. La presente invención empaqueta y comprime la escoria de aluminio en bloques, comprime en gran medida el espacio entre la escoria de aluminio, reduce el área superficial específica de la escoria de aluminio, reduce la velocidad de reacción de la escoria de aluminio con álcali residual o con agua, y reduce eficazmente la liberación de hidrógeno. Hacer que la escoria de aluminio alcance la seguridad intrínseca.

40

5. La invención adopta la operación de comprimir la escoria de aluminio en un bloque, y seguidamente aplicar una

fuerte corriente para fundir la escoria de aluminio en un conjunto. El interior del bloque de escoria de aluminio está compuesto por una gran cantidad de fragmentos de escoria de aluminio. Y cuando los fragmentos de aluminio se prensan en un bloque de escoria de aluminio, existe una gran resistencia de contacto entre los fragmentos de escoria de aluminio en contacto entre sí. En una corriente, se libera mucho calor entre los fragmentos de escoria de aluminio que se calientan para fundirse. Algunas escorias de aluminio de pequeño tamaño de partícula se calientan rápidamente. Los fragmentos de escoria de aluminio dentro del bloque de escoria de aluminio forman un estado de adhesión mutua, de modo que la escoria de aluminio de pequeño tamaño de partícula y el fragmento de escoria de aluminio se funden para combinarse entre sí, los fragmentos de escoria de aluminio también se funden y se combinan. El tamaño de partícula de la escoria de aluminio aumenta y la energía de activación de la combustión de la escoria de aluminio aumenta para evitar la combustión espontánea del almacenamiento de escoria de aluminio.

6. La presente invención usa placas de metal huecas refrigeradas por líquido como placas positivas y negativas. Cuando la corriente pasa a través de las placas, la temperatura de las placas se puede mantener eficazmente mientras se enfría la escoria de aluminio, lo que puede: 1. evitar una adhesión entre las placas y el bloque de escoria de aluminio cuando las placas se calientan; 2. evitar una reacción entre los bloques de escoria de aluminio y el oxígeno en el aire causada por una temperatura superficial exterior excesivamente alta de los bloques de escoria de aluminio para evitar que se quemen los bloques de aluminio.

Descripción detallada de ejemplos ilustrados

En lo sucesivo en el presente documento, el concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la misma se describirán de forma clara y completa con referencia a las realizaciones, para comprender completamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención. Evidentemente, las realizaciones descritas son solo una parte de las realizaciones de la presente invención, en lugar de todas ellas. Basándose en las realizaciones de la presente invención, otras realizaciones obtenidas por los expertos en la técnica sin trabajo creativo pertenecen al ámbito de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

El método para la recuperación de una pieza de ánodo de desecho de baterías de iones de litio en la presente realización comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;

(2) mezclar la escoria de aluminio triturada con 0,1 mol/l de ácido sulfúrico en una relación de sólido-líquido de 1:5 kg/l, agitando con ultrasonidos a una velocidad de agitación de 500 r/min durante 60 min, para obtener una escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido;

(3) preformar un tamizado en húmedo para cribar la escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido, y la mayor parte de la solución ácida es principalmente una escoria de aluminio, y la menor parte es principalmente polvo de batería; filtrar la menor parte y lavar con agua para obtener un polvo de ánodo B;

(4) mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B, añadir 0,003 mol/l de una solución de hidróxido de calcio de

acuerdo con una relación de sólido-líquido de 1:0,5 kg/l, remojar durante 120 min, filtrar, lavar un residuo de filtro resultante con agua para obtener un polvo de ánodo de tipo seguro;

5 (5) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (3) con agua durante 0,5 min, a continuación con una solución saturada de hidróxido de calcio durante 0,5 min, y secar un producto resultante por centrifugación para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones;

10 (6) colocar la escoria de aluminio supresora de explosiones en una empacadora de metal, empaquetar y comprimir a una presión de 5 MPa para obtener el bloque de escoria de aluminio;

(7) conectar dos extremos del bloque de escoria de aluminio a dos placas de electrodos de CC (placas de cobre huecas refrigeradas por líquido), respectivamente, como una placa positiva y una placa negativa; aplicar una corriente de 80 A entre las placas positiva y negativa durante 5 s, y enfriar para obtener un bloque de escoria de aluminio de tipo seguro.

15

Ejemplo 2

El método para la recuperación segura de una pieza de ánodo de desecho de baterías de iones de litio en la presente realización comprende las siguientes etapas específicas:

20

(1) Triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho con un tamiz con un tamaño de abertura de 0,3 mm para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;

25

(2) mezclar la escoria de aluminio triturada con 1 mol/l de ácido sulfúrico en una relación de sólido-líquido de 1:1 kg/l, agitando con ultrasonidos a una velocidad de agitación de 500 r/min durante 5 min, para obtener una escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido;

30

(3) realizar un tamizado en húmedo para cribar la escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido, y la mayor parte de la solución ácida es principalmente una escoria de aluminio, y la menor parte es principalmente polvo de batería; filtrar la menor parte y lavar con agua para obtener un polvo de ánodo B;

35

(4) mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B, añadir 0,5 mol/l de una solución de hidróxido de sodio de acuerdo con una relación de sólido-líquido de 1:0,5 kg/l, remojar durante 30 min, filtrar, lavar un residuo de filtro resultante con agua para obtener un polvo de ánodo de tipo seguro;

40

(5) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (3) con agua durante 1 min, a continuación con una solución saturada de hidróxido de calcio durante 1 min, y secar un producto resultante por centrifugación para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones;

(6) colocar la escoria de aluminio supresora de explosiones en una empacadora de metal, empaquetar y comprimir a una presión de 10 MPa para obtener el bloque de escoria de aluminio;

(7) conectar dos extremos del bloque de escoria de aluminio a dos placas de electrodos de CC (placas de cobre huecas refrigeradas por líquido), respectivamente, como una placa positiva y una placa negativa; aplicar una corriente

de 200 A entre las placas positiva y negativa durante 2 s, y enfriar para obtener un bloque de escoria de aluminio de tipo seguro.

Ejemplo 3

5

El método para la recuperación segura de una pieza de ánodo de desecho de baterías de iones de litio en la presente realización comprende las siguientes etapas específicas:

10 (1) Triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;

(2) mezclar la escoria de aluminio triturada con 2 mol/l de ácido sulfúrico en una relación de sólido-líquido de 1:0,3 kg/l, agitando con ultrasonidos a una velocidad de agitación de 500 r/min durante 60 min, para obtener una escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido;

15

(3) preformar un tamizado en húmedo para cribar la escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido, y la mayor parte de la solución ácida es principalmente una escoria de aluminio, y la menor parte es principalmente polvo de batería; filtrar la menor parte y lavar con agua para obtener un polvo de ánodo B;

20

(4) mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B, añadir 2 mol/l de una solución de hidróxido de potasio de acuerdo con una relación de sólido-líquido de 1:2 kg/l, remojar durante 1 min, filtrar, lavar un residuo de filtro resultante con agua para obtener un polvo de ánodo de tipo seguro;

25

(5) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (3) con agua durante 5 min, a continuación con una solución saturada de hidróxido de calcio durante 5 min, y secar un producto resultante por centrifugación para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones;

(6) colocar la escoria de aluminio supresora de explosiones en una empacadora de metal, empaquetar y comprimir a una presión de 30 MPa para obtener el bloque de escoria de aluminio;

30

(7) conectar dos extremos del bloque de escoria de aluminio a dos placas de electrodos de CC (placas de cobre huecas refrigeradas por líquido), respectivamente, como una placa positiva y una placa negativa; aplicar una corriente de 500 A entre las placas positiva y negativa durante 0,5 s, y enfriar para obtener un bloque de escoria de aluminio de tipo seguro.

35

Ejemplo comparativo 1

El método para una recuperación segura de piezas de ánodo de desecho de baterías de iones de litio de este ejemplo comparativo comprende las siguientes etapas específicas:

40

(1) Después de triturar la pieza de ánodo de la batería de iones de litio de desecho, tamizar con un tamiz que tiene una abertura de 0,5 mm, el tamiz inferior resultante es un polvo de ánodo;

(2) mezclar la mayor parte con 1 mol/l de ácido sulfúrico durante 1 min de acuerdo con una relación de sólido-líquido

de 1:1 kg/l, filtrar, lavar con agua y secar para obtener una escoria de aluminio de este ejemplo comparativo.

Ejemplo comparativo 2

- 5 El método para la recuperación segura de una pieza de ánodo de desecho de baterías de iones de litio en la presente realización comprende las siguientes etapas específicas:

(1) Triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;

- 10 (2) mezclar la escoria de aluminio triturada con 0,1 mol/l de ácido sulfúrico en una relación de sólido-líquido de 1:5 kg/l, agitando con ultrasonidos a una velocidad de agitación de 500 r/min durante 60 min, para obtener una escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido;

- 15 (3) preformar un tamizado en húmedo para cribar la escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido, y la mayor parte de la solución ácida es principalmente una escoria de aluminio, y la menor parte es principalmente polvo de batería; filtrar la menor parte y lavar con agua para obtener un polvo de ánodo B;

- 20 (4) mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B, añadir 0,003 mol/l de una solución de hidróxido de calcio de acuerdo con una relación de sólido-líquido de 1:0,5 kg/l, remojar durante 120 min, filtrar, lavar un residuo de filtro resultante con agua para obtener un polvo de ánodo de tipo seguro;

- 25 (5) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (3) con agua durante 0,5 min, a continuación con una solución saturada de hidróxido de sodio durante 0,5 min, y secar un producto resultante por centrifugación para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones;

(6) colocar la escoria de aluminio supresora de explosiones en una empacadora de metal, empaquetar y comprimir a una presión de 5 MPa para obtener el bloque de escoria de aluminio;

- 30 (7) conectar dos extremos del bloque de escoria de aluminio a dos placas de electrodos de CC (placas de cobre huecas refrigeradas por líquido), respectivamente, como una placa positiva y una placa negativa; aplicar una corriente de 80 A entre las placas positiva y negativa durante 5 s, y enfriar para obtener un bloque de escoria de aluminio de tipo seguro.

35 Ejemplo comparativo 3

El método para la recuperación segura de una pieza de ánodo de desecho de baterías de iones de litio en la presente realización comprende las siguientes etapas específicas:

- 40 (1) Triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;

(2) mezclar la escoria de aluminio triturada con 0,1 mol/l de ácido sulfúrico en una relación de sólido-líquido de 1:5 kg/l, agitando con ultrasonidos a una velocidad de agitación de 500 r/min durante 60 min, para obtener una escoria de

aluminio triturada después del lavado con ácido;

(3) preformar un tamizado en húmedo para cribar la escoria de aluminio triturada después del lavado con ácido, y la mayor parte de la solución ácida es principalmente una escoria de aluminio, y la menor parte es principalmente polvo de batería; filtrar la menor parte y lavar con agua para obtener un polvo de ánodo B;

(4) mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B, añadir 0,003 mol/l de una solución de hidróxido de calcio de acuerdo con una relación de sólido-líquido de 1:0,5 kg/l, remojar durante 120 min, filtrar, lavar un residuo de filtro resultante con agua para obtener un polvo de ánodo de tipo seguro;

(5) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (3) con agua durante 0,5 min, a continuación con una solución saturada de hidróxido de calcio durante 0,5 min, y secar un producto resultante por centrifugación para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones;

(6) colocar la escoria de aluminio supresora de explosiones en una empacadora de metal, empaquetar y comprimir a una presión de 5 MPa para obtener el bloque de escoria de aluminio;

(7) conectar dos extremos del bloque de escoria de aluminio a dos placas de electrodos de cobre sólido, respectivamente, como una placa positiva y una placa negativa; aplicar una corriente de 80 A entre las placas positiva y negativa durante 5 s, y enfriar para obtener un bloque escoria de aluminio.

Resultados comparativos:

(1) El aluminio y el polvo de batería recuperados en los ejemplos y ejemplos comparativos mencionados anteriormente se usaron para calcular la tasa de recuperación de metal antes y después del tratamiento de comparación. Los resultados se muestran en la Tabla 1. La pequeña cantidad de aluminio metálico que puede incorporarse mediante la trituración y el tamizado se disuelve y separa selectivamente, evitando al mismo tiempo la disolución de otros elementos metálicos valiosos tales como níquel, cobalto, manganeso y litio. La presente invención también puede garantizar una alta tasa de recuperación de metales valiosos tales como níquel, cobalto, manganeso, litio, etc., al mismo tiempo que elimina los peligros ocultos del polvo de batería.

(2) La escoria de aluminio recuperada en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se dejó reposar durante 7 días para determinar la tasa de liberación de hidrógeno por unidad de tiempo; el polvo de batería recuperado en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se añadió a ácido sulfúrico para determinar la tasa de liberación de hidrógeno por unidad de tiempo por unidad de peso del material. Los resultados se muestran en la Tabla 2, lo que indica que cuando la escoria de aluminio se empaquetó y se comprimió en bloques como en los Ejemplos 1-3, los espacios entre las escorias de aluminio se comprimieron en gran medida y se redujo el área superficial específica de las escorias de aluminio. La velocidad de reacción de la escoria de aluminio con álcali residual o con agua se redujo para reducir eficazmente la inhibición de la liberación de hidrógeno y hacer que la escoria de aluminio sea intrínsecamente segura. El Ejemplo comparativo 1 exhibe una liberación de hidrógeno más alta. El Ejemplo comparativo 2 reemplaza la solución saturada de hidróxido de calcio por una solución saturada de hidróxido de sodio como supresor de explosiones, y la escoria de aluminio todavía libera hidrógeno.

(3) A una temperatura ambiente de 25 °C, la escoria de aluminio recuperada de los ejemplos y ejemplos comparativos

anteriores se puso en una bolsa de una tonelada y se dejó reposar durante 1 hora y 24 horas, respectivamente, y se midió la temperatura dentro de la escoria de aluminio. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

- (4) En los Ejemplos 1-3, los dos extremos del bloque de escoria de aluminio se conectaron a dos placas de electrodos de CC (placas metálicas huecas refrigeradas por líquido), respectivamente, y se aplicó una corriente eléctrica. Después de la refrigeración, se obtuvo un bloque de escoria de aluminio seguro. En el Ejemplo comparativo 3, los dos extremos del bloque de escoria de aluminio se conectaron respectivamente a dos placas de electrodos de cobre sólido y se aplicó una corriente. Después de la refrigeración, se obtuvo un bloque de escoria de aluminio. Se midió la temperatura superficial de la escoria de aluminio y se observó la adhesión entre la placa de electrodos y el bloque de escoria de aluminio. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 1 Tasa de recuperación de metales

Metal	Tasa de recuperación del Ejemplo 1	Tasa de recuperación del Ejemplo 2	Tasa de recuperación del Ejemplo 3	Tasa de recuperación del Ejemplo comparativo 1
Al	98,8 %	98,2 %	99,1 %	83,6 %
Ni	99,2 %	98,5 %	98,1 %	80,3 %
Co	99,5 %	99,6 %	99,2 %	82,7 %
Mn	98,7 %	99,2 %	98,8 %	76,9 %
Li	97,9 %	98,3 %	98,6 %	72,6 %

- 15 Tabla 2 Tasa de liberación de hidrógeno durante el almacenamiento de escoria de aluminio y la lixiviación de polvo de batería

Material	Tasa de liberación de hidrógeno del Ejemplo 1	Tasa de liberación de hidrógeno del Ejemplo 2	Tasa de liberación de hidrógeno del Ejemplo 3	Tasa de liberación de hidrógeno del Ejemplo comparativo 1	Tasa de liberación de hidrógeno del Ejemplo comparativo 1
Escoria de aluminio	0	0	0	0,5 mg/(h·kg)	0,13 mg/(h·kg)
Polvo de batería	0	0	0	3,3 g/(min·kg)	0

Tabla 3 Temperatura durante el almacenamiento de la escoria de aluminio

20

Material	Temperatura del Ejemplo 1		Temperatura del Ejemplo 2		Temperatura del Ejemplo 3		Temperatura del Ejemplo comparativo 1	
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
Escoria de aluminio	32 °C	26 °C	35 °C	25 °C	30 °C	25 °C	85 °C	72 °C

Tabla 4 Temperatura superficial y adhesión de la escoria de aluminio

Elemento	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 3
Temperatura superficial de la escoria de aluminio/°C	88	92	81	156
Adhesión	No hay adhesión entre la escoria de aluminio y las placas	No hay adhesión entre la escoria de aluminio y las placas	No hay adhesión entre la escoria de aluminio y las placas	Parte de la escoria de aluminio se adhiere a las placas

Las realizaciones de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las realizaciones mencionadas anteriormente. Dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos en la técnica, se pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del propósito de la presente invención. Variedad. Además, en el caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones se pueden combinar entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la recuperación segura de un ánodo de desecho de una batería de iones de litio, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (1) Triturar y tamizar la pieza de ánodo de desecho para obtener un polvo de ánodo A y una escoria de aluminio triturada;
- (2) mezclar la escoria de aluminio triturada con una solución ácida, agitar con ultrasonidos y a continuación realizar un tamizado en húmedo para obtener una escoria de aluminio y un polvo de batería;
- (3) lavar la escoria de aluminio obtenida en la etapa (2) primero con agua, a continuación con un supresor de 10 explosiones; centrifugar para obtener una escoria de aluminio supresora de explosiones y, a continuación, empaquetar y comprimir la escoria de aluminio supresora de explosiones para obtener un bloque de escoria de aluminio;
- (4) conectar dos extremos del bloque de escoria de aluminio a una placa positiva y una placa negativa de un electrodo de CC, respectivamente, aplicar una corriente para fundir el bloque de escoria de aluminio y enfriar para obtener un 15 bloque de escoria de aluminio seguro; en donde, en la etapa (3), el supresor de explosiones es una solución saturada de hidróxido de calcio.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, la etapa (2) comprende además las siguientes etapas: filtrar el polvo de batería y lavar un residuo de filtro resultante para obtener un polvo de ánodo B; mezclar el polvo de ánodo A y el polvo de ánodo B, remojar y agitar una mezcla resultante en una solución de disolución de aluminio, 20 filtrar, lavar un residuo resultante para obtener un polvo de ánodo.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la solución de disolución de aluminio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en una solución de hidróxido de sodio, una solución de hidróxido de potasio y una solución de hidróxido de calcio.

25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la concentración en volumen de la solución de disolución de aluminio es de 0,003-2 mol/l; y una temperatura de la solución de disolución de aluminio es de 15-45 °C.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa (2), el ácido es uno seleccionado del grupo que 30 consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa (2), una relación de sólido-líquido de la escoria de aluminio triturada con respecto a la solución ácida es de 1: (0,3-5) kg/l; en donde, en la etapa (2), la concentración de la solución ácida es de 0,1-2 mol/l.

35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa (3), la escoria de aluminio se lava con agua durante 0,5-5 min y se lava con el supresor de explosiones durante 0,5-5 min.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa (4), la corriente es de 80-500 A, y la corriente 40 se aplica durante 0,5-5 s.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa (4), la placa positiva o la placa negativa es una placa metálica hueca refrigerada por líquido circulante; en donde el metal es uno seleccionado del grupo que consiste en cobre, plata, oro, oro cobreado y plata cobreada.

10. Uso del método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en la recuperación de metales.