

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 657**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01) **C01F 7/0693** (2012.01)
C22B 23/00 (2006.01) **C01F 7/34** (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 21/00 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)
C01D 7/00 (2006.01)
C01F 7/06 (2012.01)
C01G 49/02 (2006.01)
C01D 7/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2021 PCT/CN2021/110302**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2022 WO22042228**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2021 E 21860068 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2024 EP 4194572**

54 Título: **Método para reciclar hierro y aluminio en una disolución de níquel-cobalto-manganeso**

30 Prioridad:

25.08.2020 CN 202010861358

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

26.02.2025

73 Titular/es:

HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
No. 018 Jinsha E. Road Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600, CN;
GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD (33.33%) y
HUNAN BRUNP VEHICLES RECYCLING CO., LTD. (33.33%)

72 Inventor/es:

DENG, HAOZHEN;
KAN, ZHIXIN;
CHEN, RUOKUI;
RUAN, DINGSHAN;
HE, FANG y
LI, CHANGDONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 999 657 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 reciclar hierro y aluminio en una disolución de níquel-cobalto-manganeso

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de las tecnologías de recuperación de baterías agotadas y, específicamente, a un método para reciclar hierro y aluminio durante la recuperación de disolución de níquel-cobalto-manganeso.

Técnica anterior

10 Las baterías de iones de litio se han usado ampliamente en diversas industrias, tales como productos electrónicos y vehículos eléctricos; a medida que la cantidad de producción y la cantidad de uso de baterías de iones de litio aumentan significativamente, en unos pocos años, habrá una gran cantidad de baterías de iones de litio que necesitan un tratamiento de recuperación de residuos. Si las baterías de iones de litio no se tratan adecuadamente, se puede provocar contaminación ambiental y residuos de recursos; por lo tanto, la recuperación de las baterías de iones de litio es inminente y muy significativa, y no solo es beneficiosa para ser respetuosa con el medio ambiente, sino también beneficiosa para el reciclaje de recursos.

15 El documento CN107871912A describe un método para eliminar hierro y aluminio de una disolución de lixiviación (disolución de sulfato de níquel-cobalto-manganeso) generada en la recuperación de metales valiosos de una batería de iones de litio residual. El método comprende las siguientes etapas de (1) ajustar el pH de la disolución de lixiviación para que sea de 1,5-2,0, y añadir un oxidante para oxidar el hierro ferroso a hierro férrico; (2) ajustar el pH de un sistema para que sea de 2,5-3,5, envejecimiento y filtración para obtener filtrado y hierro y escoria de aluminio; y (3) ajustar el pH del sistema para que sea de 4,5-5,0, envejecimiento y filtración para obtener una disolución purificada y escoria de aluminio, en donde la escoria de aluminio obtenida en la etapa (3) se usa para ajustar el pH del sistema en la etapa (2) como modificador.

25 El hierro y el aluminio son impurezas principales durante la recuperación de materiales de electrodo positivo de baterías de iones de litio agotadas, y tanto la eliminación como la recuperación de las impurezas obtienen discusiones extensas y una investigación profunda de los anillos. En un proceso hidrometalúrgico de recuperación de baterías agotadas, una disolución de níquel-cobalto-manganeso contiene una gran cantidad de hierro y aluminio; y separar y recuperar esta parte de hierro y aluminio será de gran importancia. En procesos hidrometalúrgicos de hidrometalurgia níquel-cobalto-manganeso, se usan ampliamente los siguientes procedimientos: lixiviación ácida de materias primas, eliminación de impurezas, y extracción y separación; y en el procedimiento de eliminación de impurezas, el trabajo más importante es eliminar impurezas de hierro y aluminio. En la industria, un valor de pH se ajusta a 2-5 normalmente de una manera de añadir hidróxido de sodio o carbonato de sodio, para precipitar hierro en una disolución en forma de jarosita de sodio o hidróxido férrico, y para precipitar aluminio en forma de hidróxido de aluminio. La escoria generada se filtra y se lava en una escoria de hierro-aluminio que necesita desecharse. Dicha escoria de hierro-aluminio tiene un valor económico muy bajo debido a los componentes impuros de la misma, contiene una cantidad específica de hidróxidos de níquel, cobalto y manganeso, y es un residuo peligroso. Un tratamiento de vertederos ordinario no sólo causa daños severos al medio ambiente, sino que también causa pérdida de recursos de níquel, cobalto y manganeso de alto valor.

Compendio de la invención

40 En vista de esto, un objetivo de las realizaciones de la presente invención es proporcionar un método para reciclar hierro y aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso como se define en la reivindicación 1 adjunta. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

45 En el método según las realizaciones de la presente invención, el hierro y el aluminio pueden eliminarse eficazmente de una disolución y, además, el hierro y el aluminio se reciclan, de modo que puede aumentarse eficazmente la tasa de reciclaje de recursos, es apropiado un proceso, los costes son relativamente bajos, la contaminación ambiental es baja y los subproductos producidos pueden devolverse a un sistema hidrometalúrgico. En el sistema de proceso de la presente invención, no se descarga escoria peligrosa en exceso, lo que conduce a buenos beneficios económicos y sociales.

El objetivo de la presente invención se consigue mediante el método de la reivindicación 1.

50 Según una realización de la presente invención, el polvo de batería puede obtenerse triturando los residuos de batería. Según una realización de la presente invención, el residuo de batería puede seleccionarse de materiales de electrodo positivo de residuo obtenidos mediante el desmontaje de baterías de litio agotadas o materiales de electrodo positivo de residuo producidos durante la fabricación de baterías de litio. En algunas realizaciones, después de realizar la lixiviación y la eliminación de cobre en el polvo de la batería, se obtiene una disolución de la que se ha eliminado el cobre que contiene níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio.

Según la presente invención, la eliminación de hierro y aluminio ajustando un valor de pH en etapas incluye:

- añadir un neutralizador, controlar el valor del pH a 2-4 y calentar para una reacción, para obtener la escoria de goetita; y

5 - añadir un neutralizador, ajustar el valor del pH a 4-5, y calentar para una reacción, para obtener la escoria de hierro-aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el hierro.

Según la presente invención, la escoria de goetita se lava y se seca para obtener un producto de goetita. En esta realización de la presente invención, el neutralizador incluye, pero sin que ello pretenda ser limitante, uno o más de carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio. En algunas realizaciones, después de lavar y secar la escoria de goetita, la pureza del producto de goetita obtenido

10 alcanza el 90% o más.

Según algunas realizaciones específicas de la presente invención, el valor de pH se controla a 2-4, la temperatura de reacción es de 70-95°C, el tiempo de reacción es de 1-4 h, la reacción finaliza cuando el valor de pH es estable y se obtiene la escoria de goetita, evitando así la acumulación de un exceso de escoria. En algunas realizaciones específicas de la presente invención, el valor de pH se ajusta a 4-5, la temperatura de reacción es de 60-95°C, el

15 tiempo de reacción es de 2-4 h, y se obtienen la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro.

Según una realización de la presente invención, el método incluye además: extraer la disolución de la que se ha eliminado el hierro obtenida para obtener un producto de níquel-cobalto-manganeso.

Según una realización de la presente invención, la disolución alcalina es una disolución que incluye al menos uno de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Preferiblemente, la disolución alcalina es una disolución que tiene una concentración de 10-30%. En algunas realizaciones, la escoria de hierro-aluminio y la disolución alcalina se mezclan a una razón cáustica de 2,5-7,5. En algunas realizaciones específicas, la escoria de hierro-aluminio y la disolución

20 alcalina se mezclan, se calientan a una temperatura de 70-95°C, y a una velocidad de agitación de 200-700 r/min, se agitan y reaccionan durante 1-5 h.

Se genera una disolución de metaaluminato de sodio a partir de la escoria de aluminio en la escoria de hierro-aluminio en una manera de lixiviación alcalina, y níquel, cobalto, manganeso y hierro en la escoria de hierro-aluminio se concentran y retienen en el residuo alcalino, de modo que las dos partes se separan. En algunas realizaciones, el níquel, cobalto, manganeso y hierro en la disolución que contiene aluminio obtenida son menores de 3,0 mg/l, y un contenido de níquel, cobalto, manganeso y hierro en el residuo alcalino obtenido puede alcanzar aproximadamente el

30 20%.

Según la presente invención, después de que se obtienen la disolución que contiene aluminio y el residuo alcalino, el método incluye además: devolver el residuo alcalino al procedimiento de lixiviación ácida.

Según la presente invención, la disolución que contiene aluminio se calienta y se agita, y después, se introduce dióxido de carbono, el valor de pH se controla a 9,5-11,5, la reacción finaliza cuando el valor de pH es estable, y se obtienen

35 el hidróxido de aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el aluminio.

Según una realización de la presente invención, se introduce dióxido de carbono, donde la velocidad de introducción de dióxido de carbono es de 2-8 l/min.

En algunas realizaciones, la disolución que contiene aluminio se calienta y se agita a una velocidad de agitación de 200-500 r/min y una temperatura de reacción de 30-90°C. Se prepara hidróxido de aluminio a partir de la disolución de metaaluminato de sodio a través de carbonatación para la recuperación de aluminio en la misma. En algunas realizaciones, la pureza del hidróxido de aluminio obtenido puede ser del 95-97%. La disolución de la que se ha eliminado el aluminio es rica en subproductos tales como carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. La disolución de la que se ha eliminado el aluminio puede usarse como neutralizador y devolverse al sistema para eliminar hierro y aluminio por etapas. Según una realización de la presente invención, después de que se obtienen el hidróxido de

45 aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el aluminio, el método incluye además: usar la disolución de la que se ha eliminado el aluminio para ajustar el valor de pH de la disolución.

El método en las realizaciones de la presente invención tiene las siguientes ventajas y efectos:

en las realizaciones de la presente invención, una escoria de hierro-aluminio que es un residuo sólido peligroso se recicla creativamente, no solo se recuperan metales de níquel, cobalto y manganeso de alto valor que son peligrosos para el medio ambiente, sino que también se produce goetita de alta calidad, donde la pureza del producto de goetita obtenido alcanza el 90% o más. Además, el aluminio en la misma se usa para producir un producto de hidróxido de aluminio que tiene un valor económico. El proceso de las realizaciones de la presente invención es simple y factible, y el níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio se pueden separar en una etapa y, por lo tanto, se reciclan por separado. La disolución separada de aluminio obtenida en el procedimiento puede reutilizarse en el sistema como

55 neutralizador. En el proceso de las realizaciones de la presente invención, no se genera ningún residuo líquido o

sólido.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un método para reciclar una escoria de aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso según una realización de la presente invención.

5 Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención se describe adicionalmente a continuación en detalle con referencia a las realizaciones, pero las implementaciones de la presente invención no se limitan a las mismas.

Con referencia a la Figura 1, específicamente, se proporciona un método para reciclar una escoria de aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso, que incluye las siguientes etapas:

- 10 (1) triturar y tamizar los residuos de batería para obtener un polvo de batería;
- (2) lixiviación ácida del polvo de batería obtenido para obtener un lixiviado, adición de un polvo de hierro para la eliminación de cobre para obtener una disolución de la que se ha eliminado el cobre, adición de un neutralizador para controlar un valor de pH a 2-4, donde una temperatura de reacción es 70-95°C y un tiempo de reacción es 1-4 h, y finalización de una reacción cuando el valor de pH es estable, para obtener una
- 15 escoria de goetita; y adición de un neutralizador para ajustar el valor de pH a 4-5, donde una temperatura de reacción es 60-95°C, y un tiempo de reacción de 2-4 h, para obtener una escoria de hierro-aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el hierro;
- (3) lavar y secar la escoria de goetita para obtener un producto de goetita;
- (4) realizar una extracción posterior de la disolución de la que se ha eliminado el hierro obtenida para obtener
- 20 un producto de níquel-cobalto-manganeso;
- (5) mezclar la escoria de hierro-aluminio con una disolución alcalina a una razón cáustica de 2,5-7,5, calentar a una temperatura de 70-150°C durante una reacción durante 1-5 h a una velocidad de agitación de 200-700 r/min, para obtener una disolución que contiene aluminio y un residuo alcalino; y devolver el residuo alcalino al procedimiento de lixiviación ácida; y
- 25 (6) agitar la disolución que contiene aluminio a 30-90°C y una velocidad de agitación de 200-500 r/min, e introducir dióxido de carbono a 2-8 l/min, donde el valor de pH al final de la reacción es de 9,5-11,5, para obtener hidróxido de aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el aluminio; y usar la disolución de la que se ha eliminado el aluminio para ajustar el valor de pH de la disolución.

En esta realización de la presente invención, el polvo de batería agotada, como materia prima, se lixivia con ácido

30 para obtener la disolución de níquel-cobalto-manganeso que contiene cobre, hierro y aluminio. El cobre de la disolución se recupera después de ser sustituido por un polvo de hierro, y después, se añade un neutralizador para eliminar el hierro y el aluminio de la disolución, para obtener una disolución calificada de níquel-cobalto-manganeso. Sin embargo, el hierro y el aluminio en la escoria de hierro-aluminio generada en una reacción de eliminación de impurezas tienen baja ley, y no se pueden recuperar directamente. Además, la escoria de hierro-aluminio contiene una cantidad

35 específica de níquel, cobalto y manganeso que es necesario separar del hierro y el aluminio para su recuperación. Se genera una disolución de metaaluminato de sodio a partir de la escoria de aluminio en la escoria de hierro-aluminio en una manera de lixiviación alcalina, y níquel, cobalto, manganeso y hierro en la escoria de hierro-aluminio se concentran y retienen en el residuo alcalino, de modo que las dos partes se separan. Se prepara hidróxido de aluminio a partir de la disolución de metaaluminato sódico a través de carbonatación para la recuperación del aluminio en la misma.

40 Además, se obtiene la disolución de la que se ha eliminado el aluminio rica en subproductos, tales como carbonato de sodio. Un residuo alcalino rico en níquel, cobalto, manganeso y hierro se devuelve al proceso para la recuperación de níquel, cobalto y manganeso en el mismo. En el proceso de tratamiento de residuos alcalinos en esta realización de la presente invención, una escoria de hierro-aluminio peligrosa original puede reciclarse en un producto de hidróxido de aluminio utilizable, una disolución de carbonato de sodio y goetita que tiene un valor económico.

45 La presente invención se describe adicionalmente a continuación en detalle con referencia a realizaciones para ayudar a un experto en la técnica a comprender la presente invención. Es necesario observar específicamente que las realizaciones solo se usan para ilustrar adicionalmente la presente invención y no pueden entenderse como limitaciones al alcance de protección de la presente invención.

Además, las materias primas que se mencionan a continuación y que no se especifican en detalle son todos productos

50 disponibles comercialmente. Las concentraciones de iones metálicos en las siguientes realizaciones se miden todas mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) o espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Se mide una concentración de ion fluoruro a través de potenciometría con electrodo de fluoruro. Las etapas de procedimiento o los procedimientos de preparación no mencionados en detalle son etapas de procedimiento o procedimientos de preparación conocidos por el experto en la materia.

Realización 1

Esta realización proporcionó un método para reciclar una escoria de aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso que incluye las siguientes etapas:

(1) Los residuos de baterías de iones de litio se trituraron y tamizaron para obtener un polvo de batería.

(2) El polvo de batería se lixivió usando ácido sulfúrico para obtener una disolución de níquel-cobalto-manganeso que contenía cobre y aluminio, donde la concentración total de níquel, cobalto y manganeso era de 110 g/l, y la concentración de aluminio era de 6,2 g/l; se añadió un polvo de hierro a la disolución para la eliminación de cobre para obtener una disolución de la que se ha eliminado el cobre, donde la concentración de hierro en la disolución de la que se ha eliminado el cobre era de 4,5 g/l; se añadió carbonato de sodio a la disolución de la que se ha eliminado el cobre a 90°C para controlar un valor de pH al final de la reacción a 3,0, y se obtuvo una escoria de goetita después de realizar la reacción durante 2 h, y se lavó y se secó para obtener un producto de goetita que tiene una pureza del 90% y un contenido de hierro del 55,4%; luego se añadió carbonato de sodio a 90°C para ajustar el valor de pH de la disolución a 4,5-5,0, para obtener una escoria de hierro-aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el hierro, donde en la escoria de hierro-aluminio, el contenido de hierro era del 5,0%, y un contenido de aluminio era del 15,6%; y la extracción posterior se realizó en la disolución de la que se ha eliminado el hierro obtenida para obtener un producto de níquel-cobalto-manganeso. Los contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la goetita y la disolución de la que se ha eliminado la goetita se muestran en la Tabla 1. Los contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1 Contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en disolución de goetita y de la que se ha eliminado la goetita

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Goetita	1,7%	0,7%	0,5%	55,4%	2,1%
Solución de la que se ha eliminado la goetita	46,27 g/l	19,27 g/l	9,11 g/l	2,37 g/l	6,09 g/l

Tabla 2 Contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Escoria de hierro-aluminio	2,4%	1,2%	0,7%	5,0%	15,6%
Solución de la que se ha eliminado el hierro	42,18 g/l	16,57 g/l	8,24 g/l	0,09 g/l	0,007 g/l

(3) Se añadió una disolución de hidróxido de sodio al 30% a 100 g de la escoria de hierro-aluminio obtenida a una razón cáustica de 5,0 para la reacción a una temperatura constante de 90°C y una velocidad de agitación de 600 r/min durante 3 h, y se filtró una suspensión mientras estaba caliente después de que terminara la reacción, para obtener una disolución de metaaluminato de sodio y un residuo alcalino, donde las concentraciones de níquel, cobalto, manganeso y hierro en la disolución de metaaluminato de sodio fueron, respectivamente, 0,002 g/l, 0,001 g/l, 0,0005 g/l y 0,0001 g/l, y una concentración de aluminio fue 34,73 g/l; y un contenido total de níquel, cobalto, manganeso y hierro en el residuo alcalino era de 19,99%, y un contenido de aluminio era de 3,97%. Los contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución de metaaluminato de sodio y el residuo alcalino se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución de metaaluminato de sodio y el residuo alcalino

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Solución de metaaluminato sódico	0,002 g/l	0,001 g/l	0,0005 g/l	0,0001 g/l	34,73 g/l

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Residuo alcalino	6,84%	3,46%	2,19%	7,5%	3,97%

(4) El residuo alcalino obtenido en la etapa (3) se devolvió al procedimiento de lixiviación con ácido; se introdujo dióxido de carbono en la disolución de metaaluminato de sodio obtenida a una velocidad de 5 l/min, donde la temperatura de reacción se controló a 30°C, la velocidad de agitación se controló a 300 r/min, y el valor de pH al final de la reacción se controló a 10,0, la suspensión se filtró después de que la reacción finalizara, donde un filtrado era una disolución que contenía carbonato de sodio, y un contenido de aluminio era de 1,6 mg/l, y la solución que contenía carbonato de sodio obtenida se usó como neutralizador en la etapa (2) para controlar o ajustar el valor de pH; y un residuo de filtro se lavó para obtener un producto de hidróxido de aluminio, donde la pureza del hidróxido de aluminio se midió que era del 96,1%. Los contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución que contiene carbonato de sodio y el residuo de filtro se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución que contiene carbonato de sodio y el residuo de filtro

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Solución que contiene carbonato de sodio	0,001 g/l	0,0005 g/l	0,001 g/l	0,0002 g/l	0,0016 g/l
Filtrar el residuo	< 0,005%	< 0,005%	< 0,005%	< 0,005%	33%

Realización 2

Esta realización proporcionó un método para reciclar una escoria de aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso que incluye las siguientes etapas:

(1) Los residuos de baterías de iones de litio se trituraron y tamizaron para obtener un polvo de batería.

(2) El polvo de batería se lixivió usando ácido sulfúrico para obtener una disolución de níquel-cobalto-manganeso que contenía cobre y aluminio, donde la concentración total de níquel, cobalto y manganeso era de 115 g/l, y la concentración de aluminio era de 8,3 g/l; se añadió un polvo de hierro a la disolución para la eliminación de cobre para obtener una disolución de la que se ha eliminado el cobre, donde la concentración de hierro en la disolución de la que se ha eliminado el cobre era de 4,2 g/l; se añadió hidróxido de calcio a la disolución de la que se ha eliminado el cobre a 95°C para controlar un valor de pH al final de la reacción a 3,5, y se obtuvo una escoria de goetita después de realizar la reacción durante 3 h, y se lavó y se secó para obtener un producto de goetita que tiene una pureza del 92% y un contenido de hierro del 56,4%; luego se añadió hidróxido de calcio a 85°C para ajustar el valor de pH de la disolución a 4,0-4,5, para obtener una escoria de hierro-aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el hierro, donde en la escoria de hierro-aluminio, el contenido de hierro era del 4,0%, y un contenido de aluminio era del 17,2%; y la extracción posterior se realizó en la disolución de la que se ha eliminado el hierro para obtener un producto de níquel-cobalto-manganeso. Los contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la goetita y la disolución de la que se ha eliminado la goetita se muestran en la Tabla 5. Los contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro se muestran en la Tabla 6.

Tabla 5 Contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en disolución de goetita y de la que se ha eliminado la goetita

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Goetita	1,9%	1,0%	0,8%	56,4%	3,1%
Solución de la que se ha eliminado la goetita	48,18 g/l	22,27 g/l	16,21 g/l	1,97 g/l	7,91 g/l

Tabla 6 Contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Escoria de hierro-aluminio	3,7%	2,2%	0,7%	4,0%	17,2%
Solución de la que se ha eliminado el hierro	45,19 g/l	19,81 g/l	15,19 g/l	0,04 g/l	0,008 g/l

(3) Se añadió una disolución de hidróxido de sodio al 20% a 100 g de la escoria de hierro-aluminio obtenida a una razón cáustica de 6,0 para la reacción a una temperatura constante de 100°C y una velocidad de agitación de 500 r/min durante 5 h, y se filtró una suspensión mientras estaba caliente después de que terminara la reacción, para obtener una disolución de metaaluminato de sodio y un residuo alcalino, donde las concentraciones de níquel, cobalto, manganeso y hierro en la disolución de metaaluminato de sodio eran, respectivamente, 0,001 g/l, 0,005 g/l, 0,001 g/l y 0,0002 g/l, y una concentración de aluminio era de 32,78 g/l; y un contenido total de níquel, cobalto, manganeso y hierro en el residuo alcalino era del 17,42%, y un contenido de aluminio era del 4,27%. Los contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución de metaaluminato de sodio y el residuo alcalino se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 Contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución de metaaluminato de sodio y el residuo alcalino

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Solución de metaaluminato sódico	0,001 g/l	0,005 g/l	0,001 g/l	0,0002 g/l	32,78 g/l
Residuo alcalino	6,84%	3,46%	1,92%	5,2%	4,27%

(4) El residuo alcalino obtenido en la etapa (3) se devolvió al procedimiento de lixiviación con ácido; se introdujo dióxido de carbono en la disolución de metaaluminato de sodio obtenida a una velocidad de 6 l/min, donde la temperatura de reacción se controló a 50°C, la velocidad de agitación se controló a 400 r/min, y el valor de pH al final de la reacción se controló a 10,5, la suspensión se filtró después de que la reacción finalizara, donde un filtrado era una disolución que contenía carbonato de sodio, y un contenido de aluminio era 1,0 mg/l, y la disolución que contenía carbonato de sodio obtenida se puede usar como neutralizador en la etapa (2) para controlar o ajustar el valor de pH; y un residuo de filtro se lavó para obtener un producto de hidróxido de aluminio, donde la pureza del hidróxido de aluminio se midió que era del 95,7%. Los contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución que contiene carbonato de sodio y el residuo de filtro se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución que contiene carbonato de sodio y el residuo de filtro

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Solución que contiene carbonato de sodio	0,002 g/l	0,001 g/l	0,0005 g/l	0,0001 g/l	0,001 g/l
Filtrar el residuo	< 0,005%	< 0,005%	< 0,005%	< 0,005%	33,11%

Realización 3

Esta realización proporcionó un método para reciclar una escoria de aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso que incluye las siguientes etapas:

(1) Los residuos de baterías de iones de litio se trituraron y tamizaron para obtener un polvo de batería.

(2) El polvo de batería se lixivió usando ácido sulfúrico para obtener una disolución de níquel-cobalto-manganeso que contenía cobre y aluminio, donde la concentración total de níquel, cobalto y manganeso era de 95 g/l, y la concentración de aluminio era de 6,7 g/l; se añadió un polvo de hierro a la disolución para la eliminación de cobre para

obtener una disolución de la que se ha eliminado el cobre, donde la concentración de hierro en la disolución de la que se ha eliminado el cobre era de 4,8 g/l; se añadió carbonato de sodio a la disolución de la que se ha eliminado el cobre a 85°C para controlar un valor de pH al final de la reacción a 2,8, y se obtuvo una escoria de goetita después de realizar la reacción durante 1,5 h, y se lavó y se secó para obtener un producto de goetita que tiene una pureza del 93% y un contenido de hierro del 58,47%; luego se añadió carbonato de sodio a 85°C para ajustar el valor de pH de la disolución a 4,5-4,8, para obtener una escoria de hierro-aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el hierro, donde en la escoria de hierro-aluminio, el contenido de hierro era del 6,8%, y un contenido de aluminio era del 12,6%; y la extracción posterior se realizó en la disolución de la que se ha eliminado el hierro para obtener un producto de níquel-cobalto-manganeso. Los contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la goetita y la disolución de la que se ha eliminado la goetita se muestran en la Tabla 9. Los contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro se muestran en la Tabla 10.

Tabla 9 Contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en disolución de goetita y de la que se ha eliminado la goetita

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Goetita	2,4%	1,5%	0,7%	58,47%	1,9%
Solución de la que se ha eliminado la goetita	41,74 g/l	17,81 g/l	10,92 g/l	1,82 g/l	6,38 g/l

Tabla 10 Contenidos de níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio en la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Escoria de hierro-aluminio	2,7%	1,6%	0,6%	6,8%	12,6%
Solución de la que se ha eliminado el hierro	37,18 g/l	16,57 g/l	8,24 g/l	0,09 g/l	0,007 g/l

(3) Se añadió una disolución de hidróxido de sodio al 30% a 100 g de la escoria de hierro-aluminio obtenida a una razón cáustica de 7,0 para la reacción a una temperatura constante de 110°C y una velocidad de agitación de 700 r/min durante 5 h, y se filtró una suspensión mientras estaba caliente después de que terminara la reacción, para obtener una disolución de metaaluminato de sodio y un residuo alcalino, donde las concentraciones de níquel, cobalto, manganeso y hierro en la disolución de metaaluminato de sodio eran, respectivamente, 0,002 g/l, 0,003 g/l, 0,0006 g/l y 0,0005 g/l, y una concentración de aluminio era de 27,35 g/l; y un contenido total de níquel, cobalto, manganeso y hierro en el residuo alcalino era de 19,86%, y un contenido de aluminio era de 4,15%. Los contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución de metaaluminato de sodio y el residuo alcalino se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11 Contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución de metaaluminato de sodio y el residuo alcalino

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Solución de metaaluminato sódico	0,002 g/l	0,003 g/l	0,0006 g/l	0,001 g/l	27,35 g/l
Residuo alcalino	5,81%	4,82%	3,36%	5,87%	4,15%

(4) El residuo alcalino obtenido en la etapa (3) se devolvió al procedimiento de lixiviación con ácido; se introdujo dióxido de carbono en la disolución de metaaluminato de sodio obtenida a una velocidad de 4 l/min, donde la temperatura de reacción se controló a 70°C, la velocidad de agitación se controló a 350 r/min, y el valor de pH al final de la reacción se controló a 10,8, la suspensión se filtró después de que la reacción finalizara, donde un filtrado era una disolución que contenía carbonato de sodio, y un contenido de aluminio era 0,5 mg/l, y la disolución que contenía carbonato de sodio obtenida se usó como neutralizador en la etapa (2) para controlar o ajustar el valor de pH; y un residuo de filtro

se lavó para obtener un producto de hidróxido de aluminio, donde la pureza del hidróxido de aluminio se midió en 97,2%. Los contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución que contiene carbonato de sodio y el residuo de filtro se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12 Contenidos de níquel, cobalto y manganeso en la disolución que contiene carbonato de sodio y el residuo alcalino

Muestra	Níquel	Cobalto	Manganeso	Hierro	Aluminio
Solución que contiene carbonato de sodio	0,002 g/l	0,001 g/l	0,0005 g/l	0,0001 g/l	0,0005 g/l
Residuo de filtro	< 0,005%	< 0,005%	< 0,005%	< 0,005%	33,64%

En comparación con la técnica relacionada, en el método de las realizaciones de la presente invención, se recicla la escoria sólida de hierro-aluminio peligrosa original, no solo se recuperan los metales de alto valor níquel, cobalto y manganeso que son peligrosos para el medio ambiente, sino que también se produce goetita de alta calidad, donde la pureza del producto de goetita obtenido alcanza el 90% o más, y la goetita se puede vender como un producto de consumo. Además, el aluminio en la misma se usa para producir hidróxido de aluminio que tiene un valor económico, donde la pureza del hidróxido de aluminio obtenido alcanza el 95-97%. El proceso de las realizaciones de la presente invención es simple y factible, y el níquel, cobalto, manganeso, hierro y aluminio se pueden separar en una etapa y, por lo tanto, se reciclan por separado. Una disolución obtenida después del hidróxido de aluminio en el proceso es una disolución que contiene carbonato de sodio, y puede reutilizarse en el proceso. En el proceso de las realizaciones de la presente invención, no se genera ningún residuo líquido o sólido.

REIVINDICACIONES

1. Un método de reciclaje de hierro y de aluminio a partir de una disolución de níquel-cobalto-manganeso, que comprende las siguientes etapas:

- 5 realizar la lixiviación y la eliminación de cobre en un polvo de batería para obtener una disolución de la que se ha eliminado el cobre, y eliminar el hierro y el aluminio ajustando un valor de pH en etapas para obtener una escoria de goetita y una escoria de hierro-aluminio respectivamente, en donde la eliminación del hierro y el aluminio ajustando un valor de pH en etapas comprende: añadir un neutralizador, controlar el valor de pH a 2-4 y calentar para una reacción, para obtener la escoria de goetita; y añadir un neutralizador, ajustar el valor de pH a 4-5 y calentar para una reacción, para obtener la escoria de hierro-aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el hierro; en donde la escoria de goetita se lava y se seca para obtener un producto de goetita;
 - 10 mezclar la escoria de hierro-aluminio con una disolución alcalina, y calentar y agitar, para obtener una disolución que contiene aluminio y un residuo alcalino; y
 - 15 calentar y agitar la disolución que contiene aluminio, introducir dióxido de carbono y controlar el valor de pH a 9,5-11,5, finalizar la reacción cuando el valor de pH es estable, para obtener hidróxido de aluminio y una disolución de la que se ha eliminado el aluminio;
- en donde después de obtener la disolución que contiene aluminio y el residuo alcalino, el método comprende además devolver el residuo alcalino al procedimiento de lixiviación ácida; y la disolución de la que se ha eliminado el aluminio se usa como neutralizador y se devuelve al sistema para eliminar hierro y aluminio por etapas,
- 20 en donde, la disolución que contiene aluminio es una disolución de metaaluminato de sodio.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el neutralizador comprende uno o más de carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio.
3. El método según la reivindicación 1, en donde el valor de pH se controla a 2-4, la temperatura de reacción es de 70-95°C, el tiempo de reacción es de 1-4 h, la reacción finaliza cuando el valor de pH es estable y se obtiene la escoria de goetita.
- 25
4. El método según la reivindicación 1, en donde el valor de pH se ajusta a 4-5, la temperatura de reacción es de 60-95°C, el tiempo de reacción es de 2-4 h, y se obtienen la escoria de hierro-aluminio y la disolución de la que se ha eliminado el hierro.
5. El método según la reivindicación 1, en donde la disolución alcalina es una disolución que comprende al menos uno de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
- 30
6. El método según la reivindicación 1, en donde la escoria de hierro-aluminio y la disolución alcalina se mezclan a una razón cáustica de 2,5-7,5.
7. El método según la reivindicación 1, en donde la velocidad de introducción de dióxido de carbono es de 2-8 l/min.

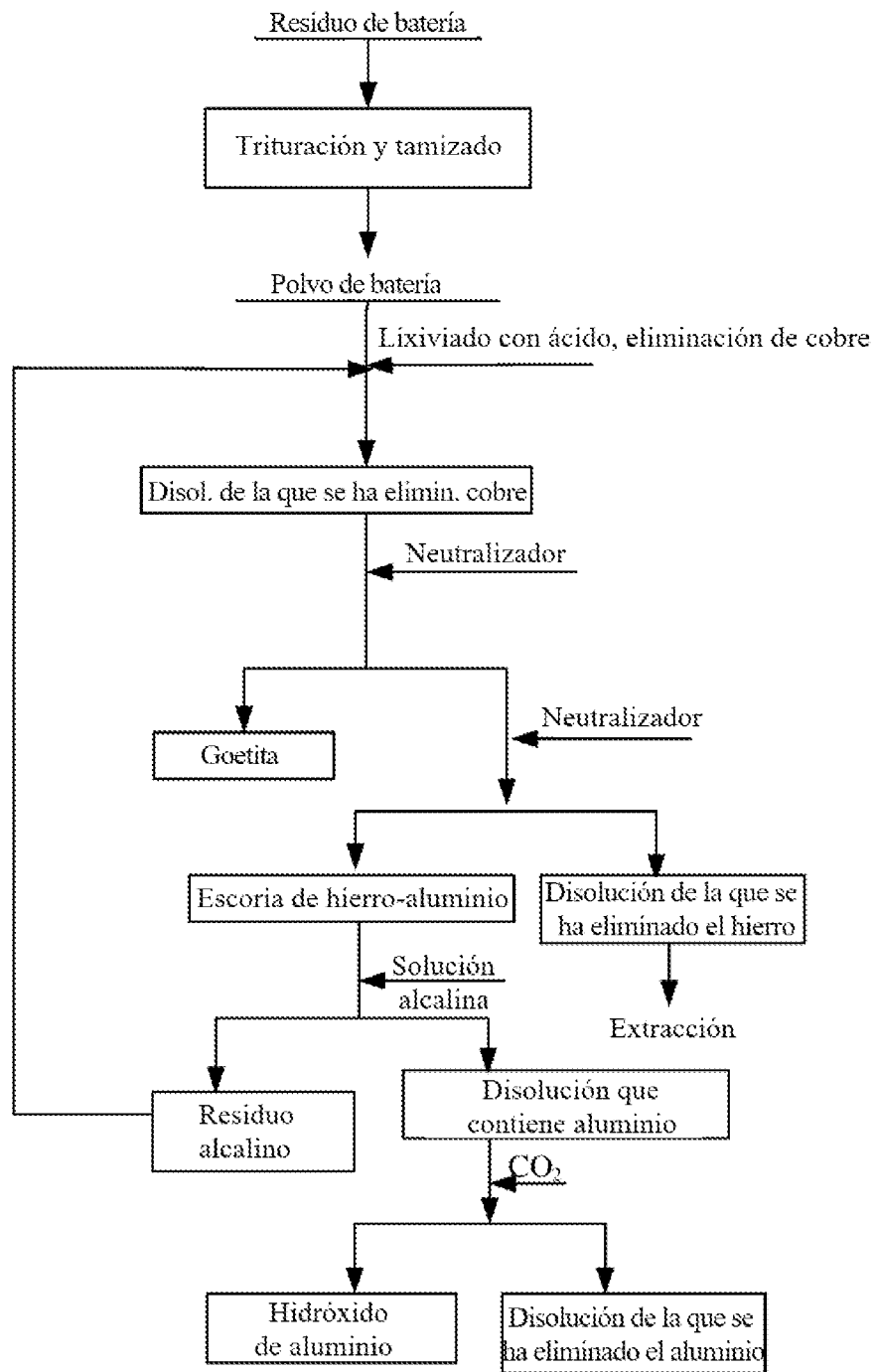


FIG. 1