

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 206**

21 Número de solicitud: 202390066

51 Int. Cl.:

C04B 35/04 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.05.2022

30 Prioridad:

23.08.2021 CN 202110968476

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.07.2024

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**YU, Haijun;
ZHONG, Yingsheng;
LI, Aixia;
XIE, Yinghao y
ZHANG, Xuemei**

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MATERIAL RESISTENTE A LA SINTERIZACIÓN, Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente descripción describe un material resistente a la sinterización, y un método de preparación y uso del mismo. El material resistente a la sinterización incluye óxido de magnesio, un agente anticorrosivo, un antioxidante, y un aglutinante, en el que el agente anticorrosivo incluye un polvo de barita y un polvo de grafito poroso; el antioxidante incluye carburo de aluminio y un polvo de aluminio; el aglutinante incluye un cloruro metálico y un sol de sílice; y los metales en las materias primas se extraen todos de un lixiviado de ácido clorhídrico de una escoria de horno eléctrico. En la presente descripción, el agente anticorrosivo se usa para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia del material resistente a la sinterización, y el antioxidante compuesto se usa para mejorar la resistencia a la oxidación. Además, el método de preparación de la presente descripción mejora la utilización de recursos de la escoria de horno eléctrico. El magnesio y el aluminio tienen la mayor relación entre los elementos metálicos en la escoria de horno eléctrico, y por lo tanto, el óxido de magnesio se usa como material principal. Además, se pueden usar directa o indirectamente otras sales de cloruro lixiviadas de la escoria de horno eléctrico por el ácido clorhídrico. La presente descripción no sólo logra la utilización de recursos, sino que también proporciona una fuente del material principal.

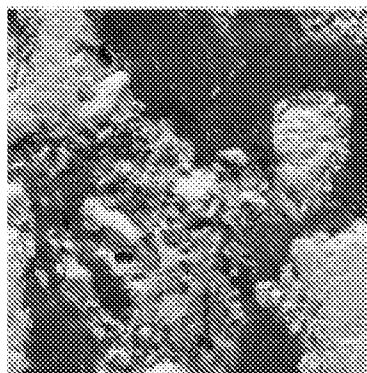


FIG. 4

ES 2 976 206 A1

DESCRIPCIÓN

Material resistente a la sinterización, y método de preparación y uso del mismo

CAMPO TÉCNICO

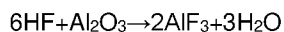
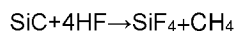
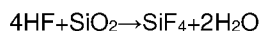
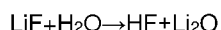
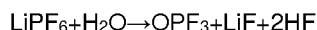
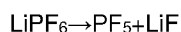
5 La presente descripción pertenece al campo técnico de los materiales refractarios, y específicamente se refiere a un material resistente a la sinterización, y a un método de preparación y uso del mismo.

ANTECEDENTES

10 Las baterías eléctricas desechadas son una recurso reutilizable muy importante. Se estima que la cantidad de baterías eléctricas desechadas en China superará 600.000 toneladas para 2025, y superará 1,5 millones de toneladas para 2030, lo que muestra una tendencia de crecimiento exponencial. Por lo tanto, debido a la generación continua de baterías eléctricas desechadas, la industria del reciclaje de baterías eléctricas desechadas prosperará. Contemporary Amperex Technology Co., Limited (CATL), Shanghai Automotive Industry Corporation (SAIC) Motor, Green Eco-manufacture (GEM), Build Your Dreams (BYD), Huayou Cobalt, y otras compañías han entrado en la cadena de la industria del reciclaje de baterías eléctricas desechadas.

15 En la actualidad, la tecnología de reciclaje por pirolisis-húmeda es la principal tecnología de reciclaje para baterías eléctricas desechadas, e incluye las siguientes etapas: desmontar, descargar, triturar, hornear, tamizar, lixiviar, eliminar impurezas, extraer, sintetizar, y similares, que principalmente tiene como objetivo recuperar elementos de metales pesados tales como níquel, cobalto, manganeso, y litio en baterías eléctricas desechadas, y subproductos tales como aluminio, cobre, hierro, y grafito. Sin embargo, cuando los materiales de cátodo de las baterías eléctricas desechadas se hornearn, una proporción considerable de disolventes orgánicos tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF), carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC), hexafluorofosfato de litio (LHFP), tetrafluoroborato de litio (LTFB), y hexafluoroarsenato de litio (LHFA) en las baterías eléctricas desechadas se descompone a alta temperatura para producir sustancias nocivas, que afectan directamente al equipo de reciclaje, y causan daños particularmente evidentes a los materiales resistentes a la sinterización en contacto directo con los materiales activos de la batería, especialmente en las condiciones de alta temperatura, alta presión, reacción compleja, y similares.

20 Los materiales resistentes a la sinterización para el reciclaje de baterías eléctricas desechadas son en su mayoría materiales compuestos de SiC, materiales con alto contenido de MgO, y materiales de SiO₂-Al₂O₃, y las sustancias producidas a partir de la descomposición a alta temperatura de los disolventes orgánicos pueden reaccionar fácilmente con MgO, Al₂O₃, y SiO₂ para obtener un material resistente a la sinterización de un horno rotatorio corroído y penetrado, provocando así que el material resistente a la sinterización se desprenda y se agriete. A alta temperatura, algunos principios de reacción se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones de reacción:



40 Además, la descarga anual de escorias de hornos eléctricos de fundición en China supera 30 millones de toneladas. Generalmente, las escorias de los hornos eléctricos se entierran profundamente, se procesan en materiales de construcción, y se vierten al aire libre, y de este modo el uso integral de las escorias de los hornos eléctricos es bajo. Es relativamente raro preparar un material resistente a la sinterización usando metales extraídos de una escoria de un horno eléctrico y usar el material resistente a la sinterización para el reciclaje de baterías eléctricas desechadas.

SUMARIO DE LA INVENCION

45 La presente descripción pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de esto, la presente descripción proporciona un material resistente a la sinterización, y un método de preparación y uso del mismo.

50 Según un aspecto de la presente descripción, se proporciona un material resistente a la sinterización, que incluye las siguientes materias primas: óxido de magnesio, un agente anticorrosivo, un antioxidante, y un aglutinante, en el que el agente anticorrosivo incluye un polvo de barita y un polvo de grafito poroso; el antioxidante incluye carburo de aluminio y un polvo de aluminio; y el aglutinante incluye un cloruro metálico y un sol de sílice.

En algunas implementaciones de la presente descripción, el óxido de magnesio, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante pueden estar en una relación másica de (80-150):(1-15):(1-10):(0,1-10), y preferiblemente 110:3,5:2,0:2,5.

- 5 En algunas implementaciones de la presente descripción, una relación másica del polvo de barita al polvo de grafito poroso puede ser (80-150):(1-10), y preferiblemente (100-120):(7-10).

En algunas implementaciones de la presente descripción, una relación másica del carburo de aluminio al polvo de aluminio puede ser (20-100):(1-30). El carburo de aluminio tiene una resistencia a la oxidación relativamente fuerte, y el carburo de aluminio tiene una gran proporción en el antioxidante, lo que mejora la resistencia a la oxidación del material resistente a la sinterización.

- 10 En algunas implementaciones de la presente descripción, una relación másica del cloruro metálico al sol de sílice puede ser 10:(1-5); y el cloruro metálico puede ser uno o más del grupo que consiste en cloruro de hierro, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel.

- 15 La presente descripción también proporciona un método de preparación del material resistente a la sinterización descrito anteriormente, en el que todos los metales en las materias primas se extraen de una escoria de un horno eléctrico, y el método de preparación incluye específicamente las siguientes etapas:

mezclar un polvo de escoria de horno eléctrico con ácido clorhídrico para la lixiviación ácida, y llevar a cabo la separación sólido-líquido (SSL) para obtener un lixiviado, en el que las sales en el lixiviado incluyen principalmente cloruro de magnesio, cloruro de hierro, y cloruro de aluminio; y un residuo insoluble obtenido de la SSL es un residuo de silicio, que es dióxido de silicio;

- 20 evaporar el cloruro de hidrógeno del lixiviado para obtener una disolución de sal de cloruro, ajustar el pH de la disolución de sal de cloruro con un licor alcalino para precipitar el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio por separado, y evaporar la disolución de sal de cloruro resultante después de la precipitación para obtener un cristal de sal de cloruro;

- 25 someter el hidróxido de magnesio a deshidratación a alta temperatura para obtener el óxido de magnesio; someter el cristal de sal de cloruro a deshidratación a alta temperatura para obtener un cloruro metálico; y someter el hidróxido de aluminio a una reacción con un agente reductor para obtener aluminio, y mezclar el aluminio con carbono en polvo para permitir una reacción para obtener el antioxidante;

mezclar el polvo de barita y el polvo de grafito poroso para obtener el agente anticorrosivo, y mezclar el cloruro metálico con el sol de sílice para obtener el aglutinante; y

- 30 mezclar el óxido de magnesio, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante en proporción para obtener una mezcla, prensar la mezcla en un blanco, y calentar el blanco en una atmósfera inerte para obtener el material resistente a la sinterización.

- 35 En algunas implementaciones de la presente descripción, una relación sólido a líquido del polvo de escoria de horno eléctrico al ácido clorhídrico puede ser 10:(40-80) (g/ml); y preferiblemente, el ácido clorhídrico puede tener una concentración de 8 mol/l a 12 mol/l. Además, la lixiviación ácida se puede llevar a cabo durante 30 min a 40 min.

En algunas implementaciones de la presente descripción, después de que se completa la lixiviación ácida y antes de la SSL, una suspensión obtenida por la lixiviación ácida se puede lavar con agua caliente de 50°C a 95°C, y una relación volumétrica de la suspensión al agua caliente puede ser 1:(7,5-10).

- 40 En algunas implementaciones de la presente descripción, el cloruro de hidrógeno se puede evaporar a 70°C hasta 95°C hasta que el volumen del lixiviado se reduzca en 200 ml/l hasta 400 ml/l.

En algunas implementaciones de la presente descripción, el hidróxido de aluminio se puede hacer precipitar a un pH de 3,0 a 4,8, y preferiblemente 3,50; y el hidróxido de magnesio se puede hacer precipitar a un pH de 9,0 a 10,5, y preferiblemente 9,40.

- 45 En algunas implementaciones de la presente descripción, el licor alcalino puede ser uno o más del grupo que consiste en una disolución de hidróxido de sodio, una disolución de hidróxido de potasio, una disolución de hidróxido de magnesio, y una disolución de hidróxido de calcio, y el licor alcalino puede tener una concentración de 0,05 mol/l a 2 mol/l.

- 50 En algunas implementaciones de la presente descripción, el hidróxido de magnesio y/o el cristal de sal de cloruro pueden someterse a deshidratación durante 30 min a 40 min a 180°C hasta 300°C. El óxido de magnesio obtenido es óxido de magnesio anhidro.

En algunas implementaciones de la presente descripción, el agente reductor puede ser uno o más del grupo que consiste en carbono en polvo, carbón pulverizado, monóxido de carbono, hidrógeno, y sulfuro de hidrógeno; y la

reacción del hidróxido de aluminio con el agente reductor puede llevarse a cabo preferiblemente a 600°C hasta 1.100°C, y más preferiblemente 850°C a 1.000°C.

5 En algunas implementaciones de la presente descripción, el aluminio se puede moler con bolas en un polvo de aluminio antes de que reaccione con el carbono en polvo, y en el polvo de aluminio y/o el carbono en polvo, más del 90% de las partículas pueden tener un tamaño de partícula de < 300 µm, y preferiblemente < 175 µm.

En algunas implementaciones de la presente descripción, la reacción del aluminio con el carbono en polvo se puede llevar a cabo durante 200 min a 400 min a 800°C hasta 1.400°C en una atmósfera protectora; y un gas para la atmósfera protectora puede ser uno del grupo que consiste en argón, helio, y neón.

10 En algunas implementaciones de la presente descripción, más del 90% de las partículas del polvo de grafito poroso y/o del polvo de barita pueden tener un tamaño de partícula < 150 µm, y preferiblemente < 85 µm.

En algunas implementaciones de la presente descripción, el blanco se puede calentar a 1.140°C hasta 1.450°C durante 150 min a 450 min en una atmósfera inerte, y un gas inerte para la atmósfera inerte puede ser uno del grupo que consiste en nitrógeno, helio, neón, y argón.

15 La presente descripción también proporciona el uso del material resistente a la sinterización descrito anteriormente en el reciclaje de una batería eléctrica desechada, que se refiere específicamente al uso en un dispositivo de sinterización para hornear un material de cátodo de una batería eléctrica desechada. Además, el dispositivo de sinterización puede ser un horno rotatorio.

Según una implementación preferida de la presente descripción, la presente descripción tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

20 1. La presente descripción usa el agente anticorrosivo para mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia del material resistente a la sinterización. Para evitar que el flúor en PVDF, LHFP, LTFB, LHFA, y similares corra el material resistente a la sinterización, se añade una gran cantidad de polvo de barita al agente anticorrosivo. El polvo de barita tiene resistencia a altas temperaturas y resistencia a la corrosión, lo que permite que el óxido de magnesio se envuelva mediante una capa protectora a través del mezclamiento y el revestimiento. Los poros bien desarrollados del grafito poroso pueden proporcionar espacios amortiguadores para un cambio de volumen del material después de calentarlo, lo que resuelve bien el problema de que un material resistente a la sinterización se expandirá a alta temperatura debido al aumento de volumen del óxido de magnesio.

25 2. La presente descripción usa el antioxidante compuesto para potenciar la resistencia a la oxidación. Cuando se hornea un material de electrodo, se debe introducir oxígeno para llevar a cabo la pirólisis oxidativa para eliminar los disolventes orgánicos. Por lo tanto, un material resistente a la sinterización en una pared interna de un horno rotatorio se oxida fácilmente, y es más probable que la estructura de un ladrillo resistente a la sinterización se vuelva quebradiza, lo que hace que los materiales resistentes a la sinterización tengan altos requisitos de resistencia a la oxidación. En la presente descripción, se añade un antioxidante compuesto de carburo de aluminio-polvo de aluminio para la antioxidación. El aluminio tiene una capacidad de reducción específica, el carburo de aluminio tiene una resistencia a la oxidación relativamente fuerte, y la combinación de ambos puede potenciar la resistencia a la oxidación del material resistente a la sinterización.

30 3. El método de preparación de la presente descripción mejora la utilización de recursos de una escoria de horno eléctrico. El magnesio y el aluminio tienen la mayor proporción entre los elementos metálicos en la escoria de horno eléctrico, y por lo tanto, se usa óxido de magnesio como material principal, que no sólo logra la utilización de recursos, sino que también proporciona una fuente del material principal. Además, un polvo de aluminio obtenido de la reducción se usa para preparar el antioxidante compuesto de carburo de aluminio-polvo de aluminio, que proporciona una fuente del material principal para el antioxidante en el material resistente a la sinterización. Además, como materia prima para el aglutinante, se puede usar un cloruro metálico preparado. En resumen, la sal de cloruro lixiviada de la escoria de horno eléctrico por el ácido clorhídrico se puede usar directa o indirectamente. Además, la escoria de horno eléctrico incluye una gran cantidad de óxidos a base de silicio. Si la escoria de horno eléctrico se usa directamente para preparar un material resistente a la sinterización, el material resultante tendrá una resistencia reducida a la compresión. En la presente descripción, la escoria de horno eléctrico no se usa directamente para preparar un material resistente a la sinterización, sino que primero se eliminan los óxidos a base de silicio a través de la lixiviación ácida, y después se usan los metales que contiene, y por lo tanto el material resultante tiene una mayor resistencia a la compresión.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente descripción se describe adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos y ejemplos que se acompañan.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo del procedimiento del Ejemplo 1 de la presente descripción; y

la FIG. 2 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la escoria de horno eléctrico en el Ejemplo 1 de la presente descripción;

la FIG. 3 es una imagen de SEM del material resistente a la sinterización del Ejemplo 1 de la presente descripción; y

la FIG. 4 es una imagen de SEM del material resistente a la sinterización del Ejemplo 1 Comparativo de la presente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE EJEMPLOS ILUSTRADOS

Los conceptos y efectos técnicos de la presente descripción se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetivos, características y efectos de la presente descripción se comprendan completamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente unos pocos de todos los ejemplos de la presente descripción. Todos los demás ejemplos obtenidos por el experto en la técnica basados en los ejemplos de la presente descripción sin esfuerzos creativos deben caer dentro del alcance de protección de la presente descripción.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un material resistente a la sinterización. El material resistente a la sinterización estaba compuesto por óxido de magnesio, un agente anticorrosivo, un antioxidante, y un aglutinante en una relación másica de 110:4,5:2,0:2,5. El agente anticorrosivo estaba compuesto por un polvo de barita y un polvo de grafito poroso en una relación másica de 110:7,5; el antioxidante estaba compuesto por carburo de aluminio y un polvo de aluminio en una relación másica de 35:3,7; y el aglutinante estaba compuesto por un cloruro metálico y un sol de sílice en una relación másica de 10:1,2, y el cloruro metálico incluyó cloruro de hierro, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel. Como se muestra en la FIG. 1, un procedimiento de preparación específico fue como sigue:

(1) Lixiviación de un polvo de escoria de horno eléctrico: el polvo de escoria de horno eléctrico se mezcló con ácido clorhídrico 9,3 mol/l en una relación sólido a líquido de 10:55 (g/ml), y una suspensión de escoria de horno eléctrico resultante se agitó para permitir una reacción durante 36 min para obtener una suspensión de lixiviación ácida; y la suspensión de lixiviación ácida se enfrió, se lavó dos veces con agua caliente a alrededor de 63°C (en el que la relación volumétrica de la suspensión de lixiviación ácida al agua caliente fue 100:850 cada vez), y después se sometió a filtración por succión para obtener un lixiviado y un residuo insoluble, en el que el residuo insoluble fue un residuo de silicio (dióxido de silicio), y las sales en el lixiviado fueron cloruro de magnesio, cloruro de hierro, cloruro de aluminio, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel.

(2) Recuperación de hidrolizados del lixiviado: el lixiviado se suministró a un dispositivo de evaporación, y el cloruro de hidrógeno se evaporó a alrededor de 90°C hasta que el volumen del lixiviado se redujo en alrededor de 280 ml/l para obtener una disolución de sal de cloruro; añadiendo una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 0,15 mol/l, el pH de la disolución de sal de cloruro se ajustó primero a 3,62 para recuperar un precipitado de hidróxido de aluminio, y después se ajustó a 9,57 para recuperar un precipitado de hidróxido de magnesio; y la disolución de sal de cloruro resultante se sometió a evaporación para obtener un cristal de sal de cloruro.

(3) Preparación del antioxidante compuesto, el óxido de magnesio, y el cloruro metálico: el hidróxido de magnesio y el cristal de sal de cloruro se sometieron por separado a deshidratación a 245°C durante 32 min en un horno para obtener óxido de magnesio anhidro y un cloruro metálico; y el hidróxido de aluminio se redujo con carbono en polvo a alrededor de 1.020°C en un horno para obtener aluminio, el aluminio se molió con bolas hasta obtener un polvo de aluminio, y después se mezcló con una cantidad apropiada de carbono en polvo, y la mezcla resultante se sometió a una reacción durante 240 min a alrededor de 860°C en una atmósfera de argón en un horno para obtener el antioxidante compuesto de carburo de aluminio-polvo de aluminio, en el que la relación másica del carburo de aluminio al polvo de aluminio fue 3:1.

(4) Preparación del agente anticorrosivo y el aglutinante: el polvo de barita y el polvo de grafito poroso se mezclaron en una mezcladora de secado en una relación másica de 110:7,5 para obtener el agente anticorrosivo, y el cloruro metálico y el sol de sílice se mezclaron en una relación másica de 10:1,2 para obtener el aglutinante.

(5) Preparación del material resistente a la sinterización: el óxido de magnesio anhidro, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante se mezclaron en una mezcladora en una relación másica de 110:4,5:2,0:2,5 para obtener una mezcla, en la que los materiales se mezclaron específicamente como sigue: el óxido de magnesio y el agente anticorrosivo se mezclaron completamente, después se añadieron el antioxidante y el aglutinante, y la mezcla resultante se mezcló completamente; la mezcla se prensó en un blanco en una prensa; y en atmósfera de nitrógeno, el blanco se calentó hasta alrededor de 1.380°C, y se mantuvo a la temperatura durante 180 min en un horno eléctrico de inducción para obtener el material resistente a la sinterización.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó un material resistente a la sinterización. El material resistente a la sinterización estaba compuesto por óxido de magnesio, un agente anticorrosivo, un antioxidante, y un aglutinante en una relación másica de 100:3,5:2,5:1,0. El agente anticorrosivo estaba compuesto por un polvo de barita y un polvo de grafito poroso en una relación másica de 100:7,5; el antioxidante estaba compuesto por carburo de aluminio y un polvo de aluminio en una relación másica de 33:6,1; y el aglutinante estaba compuesto por un cloruro metálico y un sol de sílice en una relación másica de 10:1,5, y el cloruro metálico incluyó cloruro de hierro, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel. Un procedimiento de preparación específico fue como sigue:

(1) Lixiviación de un polvo de escoria de horno eléctrico: el polvo de escoria de horno eléctrico se mezcló con ácido clorhídrico 9,5 mol/l en una relación sólido a líquido de 10:55 (g/ml), y una suspensión de escoria de horno eléctrico resultante se agitó para permitir una reacción durante 40 min para obtener una suspensión de lixiviación ácida; y la suspensión de lixiviación ácida se enfrió, se lavó dos veces con agua caliente a alrededor de 75°C (en el que la relación volumétrica de la suspensión de lixiviación ácida al agua caliente fue 100:860 cada vez), y después se sometió a filtración por succión para obtener un lixiviado y un residuo insoluble, en el que el residuo insoluble fue un residuo de silicio (dióxido de silicio), y las sales en el lixiviado fueron cloruro de magnesio, cloruro de hierro, cloruro de aluminio, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel.

(2) Recuperación de hidrolizados del lixiviado: el lixiviado se suministró a un dispositivo de evaporación, y el cloruro de hidrógeno se evaporó a alrededor de 82°C hasta que el volumen del lixiviado se redujo en alrededor de 340 ml/l para obtener una disolución de sal de cloruro; añadiendo una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 0,50 mol/l, el pH de la disolución de sal de cloruro se ajustó primero a 3,87 para recuperar un precipitado de hidróxido de aluminio, y después se ajustó a 9,68 para recuperar un precipitado de hidróxido de magnesio; y la disolución de sal de cloruro resultante se sometió a evaporación para obtener un cristal de sal de cloruro.

(3) Preparación del antioxidante compuesto, el óxido de magnesio, y el cloruro metálico: el hidróxido de magnesio y el cristal de sal de cloruro se sometieron por separado a deshidratación a 270°C durante 36 min en un horno de secado para obtener óxido de magnesio anhidro y un cloruro metálico; y el hidróxido de aluminio se redujo con carbón pulverizado a alrededor de 1.020°C en un horno para obtener aluminio, el aluminio se molió con bolas hasta obtener un polvo de aluminio, y después se mezcló con una cantidad apropiada de carbono en polvo, y la mezcla resultante se sometió a una reacción durante 300 min a alrededor de 980°C en una atmósfera de argón en un horno para obtener el antioxidante compuesto de carburo de aluminio-polvo de aluminio, en el que la relación másica del carburo de aluminio al polvo de aluminio fue 7:2.

(4) Preparación del agente anticorrosivo y el aglutinante: el polvo de barita y el polvo de grafito poroso se mezclaron en una mezcladora de secado en una relación másica de 100:7,5 para obtener el agente anticorrosivo, y el cloruro metálico y el sol de sílice se mezclaron en una relación másica de 10:1,5 para obtener el aglutinante.

(5) Preparación del material resistente a la sinterización: el óxido de magnesio anhidro, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante se mezclaron en una mezcladora en una relación másica de 100:3,5:2,5:1,0 para obtener una mezcla, en la que los materiales se mezclaron específicamente como sigue: el óxido de magnesio y el agente anticorrosivo se mezclaron completamente, después se añadieron el antioxidante y el aglutinante, y la mezcla resultante se mezcló completamente; la mezcla se prensó en un blanco en una prensa; y en atmósfera de nitrógeno, el blanco se calentó hasta alrededor de 1.450°C, y se mantuvo a la temperatura durante 200 min en un horno eléctrico de inducción para obtener el material resistente a la sinterización.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un material resistente a la sinterización. El material resistente a la sinterización estaba compuesto por óxido de magnesio, un agente anticorrosivo, un antioxidante, y un aglutinante en una relación másica de 120:5,5:2,5:3,5. El agente anticorrosivo estaba compuesto por un polvo de barita y un polvo de grafito poroso en una relación másica de 100:7,5; el antioxidante estaba compuesto por carburo de aluminio y un polvo de aluminio en una relación másica de 48:14,4; y el aglutinante estaba compuesto por un cloruro metálico y un sol de sílice en una relación másica de 10:1,8, y el cloruro metálico incluyó cloruro de hierro, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel. Un procedimiento de preparación específico fue como sigue:

(1) Lixiviación de un polvo de escoria de horno eléctrico: el polvo de escoria de horno eléctrico se mezcló con ácido clorhídrico 9,3 mol/l en una relación sólido a líquido de 10:70 (g/ml), y una suspensión de escoria de horno eléctrico resultante se agitó para permitir una reacción durante 35 min para obtener una suspensión de lixiviación ácida; y la suspensión de lixiviación ácida se enfrió, se lavó dos veces con agua caliente a alrededor de 88°C (en el que la relación volumétrica de la suspensión de lixiviación ácida al agua caliente fue 100:920 cada vez), y después se sometió a filtración por succión para obtener un lixiviado y un residuo insoluble, en el que el residuo insoluble fue un residuo de silicio (dióxido de silicio), y las sales en el lixiviado fueron cloruro de magnesio, cloruro de hierro, cloruro de aluminio, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel.

(2) Recuperación de hidrolizados del lixiviado: el lixiviado se suministró a un dispositivo de evaporación, y el cloruro de hidrógeno se evaporó a alrededor de 95°C hasta que el volumen del lixiviado se redujo en alrededor de 330 ml/l

para obtener una disolución de sal de cloruro; añadiendo una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 0,30 mol/l, el pH de la disolución de sal de cloruro se ajustó primero a 3,83 para recuperar un precipitado de hidróxido de aluminio, y después se ajustó a 9,74 para recuperar un precipitado de hidróxido de magnesio; y la disolución de sal de cloruro resultante se sometió a evaporación para obtener un cristal de sal de cloruro.

(3) Preparación del antioxidante compuesto, el óxido de magnesio, y el cloruro metálico: el hidróxido de magnesio y el cristal de sal de cloruro se sometieron por separado a deshidratación a 285°C durante 36 min en un horno de secado para obtener óxido de magnesio anhidro y un cloruro metálico; y el hidróxido de aluminio se redujo con carbón pulverizado a alrededor de 1.050°C en un horno para obtener aluminio, el aluminio se molió con bolas hasta obtener un polvo de aluminio, y después se mezcló con una cantidad apropiada de carbono en polvo, y la mezcla resultante se sometió a una reacción durante 360 min a alrededor de 1.345°C en una atmósfera de argón en un horno para obtener el antioxidante compuesto de carburo de aluminio-polvo de aluminio, en el que la relación másica del carburo de aluminio al polvo de aluminio fue 5:1.

(4) Preparación del agente anticorrosivo y el aglutinante: el polvo de barita y el polvo de grafito poroso se mezclaron en una mezcladora de secado en una relación másica de 120:7,5 para obtener el agente anticorrosivo, y el cloruro metálico y el sol de sílice se mezclaron en una relación másica de 10:1,8 para obtener el aglutinante.

(5) Preparación del material resistente a la sinterización: el óxido de magnesio anhidro, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante se mezclaron en una mezcladora en una relación másica de 120:5,5:2,5:3,5 para obtener una mezcla, en la que los materiales se mezclaron específicamente como sigue: el óxido de magnesio y el agente anticorrosivo se mezclaron completamente, después se añadieron el antioxidante y el aglutinante, y la mezcla resultante se mezcló completamente; la mezcla se prensó en un blanco en una prensa; y en atmósfera de nitrógeno, el blanco se calentó hasta alrededor de 1.360°C, y se mantuvo a la temperatura durante 250 min en un horno eléctrico de inducción para obtener el material resistente a la sinterización.

Ejemplo 1 Comparativo

En este ejemplo comparativo, se preparó un material resistente a la sinterización. En un procedimiento de preparación de este ejemplo comparativo, el residuo de silicio en la etapa (1) se usó en lugar del óxido de magnesio para preparar el material resistente a la sinterización; las etapas (1) a (4) fueron las mismas que en el Ejemplo 1; y la etapa (5) fue específicamente como sigue:

preparación del material resistente a la sinterización: el residuo de silicio, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante se mezclaron en una mezcladora en una relación másica de 110:4,5:2,0:2,5 para obtener una mezcla, en la que los materiales se mezclaron específicamente como sigue: el residuo de silicio y el agente anticorrosivo se mezclaron completamente, después se añadieron el antioxidante y el aglutinante, y la mezcla resultante se mezcló completamente; la mezcla se prensó en un blanco en una prensa; y en atmósfera de nitrógeno, el blanco se calentó hasta alrededor de 1.380°C, y se mantuvo a la temperatura durante 180 min en un horno eléctrico de inducción para obtener el material resistente a la sinterización.

Ejemplo 2 Comparativo

En este ejemplo comparativo, se preparó un material resistente a la sinterización. En un procedimiento de preparación de este ejemplo comparativo, el residuo de silicio de la etapa (1) se usó en lugar de 85 partes de las 110 partes de óxido de magnesio para preparar el material resistente a la sinterización; las etapas (1) a (4) fueron las mismas que en el Ejemplo 1; y la etapa (5) fue específicamente como sigue:

preparación del material resistente a la sinterización: el residuo de silicio, el óxido de magnesio anhidro, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante se mezclaron en una mezcladora en una relación másica de 85:35:4,5:2,0:2,5 para obtener una mezcla, en la que los materiales se mezclaron específicamente como sigue: el residuo de silicio, el óxido de magnesio, y el agente anticorrosivo se mezclaron completamente, después se añadieron el antioxidante y el aglutinante, y la mezcla resultante se mezcló completamente; la mezcla se prensó en un blanco en una prensa; y en atmósfera de nitrógeno, el blanco se calentó hasta alrededor de 1.380°C, y se mantuvo a la temperatura durante 180 min en un horno eléctrico de inducción para obtener el material resistente a la sinterización.

Ejemplo 3 Comparativo

En este ejemplo comparativo, se preparó un material resistente a la sinterización. En un procedimiento de preparación de este ejemplo comparativo, no se añadió ningún antioxidante al material resistente a la sinterización; las etapas (1) a (4) fueron las mismas que en el Ejemplo 1; y la etapa (5) fue específicamente como sigue:

preparación del material resistente a la sinterización: el óxido de magnesio anhidro, el agente anticorrosivo, y el aglutinante se mezclaron en una mezcladora en una relación másica de 100:3,5:1,0 para obtener una mezcla, en la que los materiales se mezclaron específicamente como sigue: el óxido de magnesio y el agente anticorrosivo se mezclaron completamente, después se añadió el aglutinante, y la mezcla resultante se mezcló completamente; la

mezcla se prensó en un blanco en una prensa; y en una atmósfera de nitrógeno, el blanco se calentó hasta alrededor de 1.460°C, y se mantuvo a la temperatura durante 180 min en un horno eléctrico de inducción para obtener el material resistente a la sinterización.

- 5 Los materiales resistentes a la sinterización preparados en los Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos 1 a 3 Comparativos se sometieron a un ensayo de resistencia a la sinterización en un horno rotatorio. Durante el ensayo, 14 lotes de materiales de electrodo se hornearon a 400°C hasta 900°C.

Tabla 1 Ensayo de comportamiento de los materiales resistentes a la sinterización obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos

Aspecto a ensayar	Densidad (g/cm ³)	Grosor de caída/mm	Reducción/(%)	Resistencia a la compresión/MPa
Método de detección	Relación masa-volumen	Diferencia de grosor antes y después de la sinterización	Diferencia másica antes y después de la sinterización	Ensayo de prensa
Ejemplo 1	3,11	0,3-1,8	0,14	38,64
Ejemplo 2	3,14	0,1-1,9	0,16	38,47
Ejemplo 3	3,15	0,8-1,4	0,11	38,71
Ejemplo 1 Comparativo	2,87	1,2-5,1	0,34	34,89
Ejemplo 2 Comparativo	2,92	1,7-4,0	0,30	36,48
Ejemplo 3 Comparativo	3,23	2,3-6,5	0,54	38,35

- 10 Se puede deducir de la Tabla 1 que los Ejemplos 1 y 2 Comparativos tienen una menor resistencia a la compresión que los ejemplos, y esto se debe a que los Ejemplos 1 y 2 Comparativos incluyen una gran cantidad de óxidos basados en silicio, lo que reduce la resistencia a la compresión del material resistente a la sinterización. Una reducción de la sinterización en el Ejemplo 3 Comparativo es significativamente mayor que en los ejemplos, lo que da como resultado un grosor de caída mayor, y esto se debe a que no se añade antioxidante en el Ejemplo 3
- 15 Comparativo, lo que hace que el material sea más propenso a la oxidación, hace que sea más probable que la estructura del material se vuelva quebradiza, y que se caiga más material después del horneado repetido. Además, el Ejemplo 1 Comparativo tiene un mayor grosor de caída y una mayor reducción que el Ejemplo 2 Comparativo, lo que indica que la adición de una proporción específica de óxido de magnesio anhidro en el residuo de silicio como material principal también puede mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la
- 20 oxidación hasta cierto punto.

- Los ejemplos de la presente descripción se describen en detalle con referencia a los dibujos que se acompañen, pero la presente descripción no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del alcance del conocimiento que poseen aquellos de pericia normal en el campo técnico, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente descripción. Además, los ejemplos en la presente descripción o las características en los
- 25 ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación sin conflictos.

REIVINDICACIONES

1. Un material resistente a la sinterización, que comprende las siguientes materias primas: óxido de magnesio, un agente anticorrosivo, un antioxidante, y un aglutinante, en el que el agente anticorrosivo comprende un polvo de barita y un polvo de grafito poroso; el antioxidante comprende carburo de aluminio y un polvo de aluminio; y el aglutinante comprende un cloruro metálico y un sol de sílice.
2. El material resistente a la sinterización según la reivindicación 1, en el que el óxido de magnesio, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante están en una relación másica de (80-150):(1-15):(1-10):(0,1-10).
3. El material resistente a la sinterización según la reivindicación 1, en el que la relación másica del polvo de barita al polvo de grafito poroso es (80-150):(1-10).
4. El material resistente a la sinterización según la reivindicación 1, en el que la relación másica del carburo de aluminio al polvo de aluminio es (20-100):(1-30).
5. El material resistente a la sinterización según la reivindicación 1, en el que la relación másica del cloruro metálico al sol de sílice es 10:(1-5); y preferiblemente, el cloruro metálico es uno o más seleccionados del grupo que consiste en cloruro de hierro, cloruro de cromo, cloruro de zinc, cloruro de cobalto, y cloruro de níquel.
6. Un método de preparación del material resistente a la sinterización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los metales en las materias primas se extraen todos de una escoria de horno eléctrico, y el método de preparación comprende específicamente las siguientes etapas:
mezclar un polvo de escoria de horno eléctrico con ácido clorhídrico para la lixiviación ácida, y llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener un lixiviado;
evaporar el cloruro de hidrógeno del lixiviado para obtener una disolución de sal de cloruro, ajustar el pH de la disolución de sal de cloruro con un licor alcalino para precipitar el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio por separado, y evaporar la disolución de sal de cloruro resultante después de la precipitación para obtener un cristal de sal de cloruro;
someter el hidróxido de magnesio a deshidratación a alta temperatura para obtener el óxido de magnesio; someter el cristal de sal de cloruro a deshidratación a alta temperatura para obtener un cloruro metálico; y someter el hidróxido de aluminio a una reacción con un agente reductor para obtener aluminio, y mezclar el aluminio con carbono en polvo para permitir una reacción para obtener el antioxidante;
mezclar el polvo de barita y el polvo de grafito poroso para obtener el agente anticorrosivo, y mezclar el cloruro metálico con el sol de sílice para obtener el aglutinante; y
mezclar el óxido de magnesio, el agente anticorrosivo, el antioxidante, y el aglutinante en proporción para obtener una mezcla, prensar la mezcla en un blanco, y calentar el blanco en una atmósfera inerte para obtener el material resistente a la sinterización.
7. El método de preparación según la reivindicación 6, en el que una relación sólido a líquido del polvo de escoria de horno eléctrico al ácido clorhídrico es 10:(40-80) (g/ml); y preferiblemente, el ácido clorhídrico tiene una concentración de 8 mol/l a 12 mol/l.
8. El método de preparación según la reivindicación 6, en el que el hidróxido de aluminio se precipita a un pH de 3,0 a 4,8; y el hidróxido de magnesio se precipita a un pH de 9,0 a 10,5.
9. El método de preparación según la reivindicación 6, en el que el agente reductor es uno o más seleccionados del grupo que consiste en carbono en polvo, carbón pulverizado, monóxido de carbono, hidrógeno, y sulfuro de hidrógeno; y preferiblemente, la reacción del hidróxido de aluminio con el agente reductor se lleva a cabo a 600°C hasta 1.100°C.
10. Uso del material resistente a la sinterización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el reciclaje de una batería eléctrica desechada.

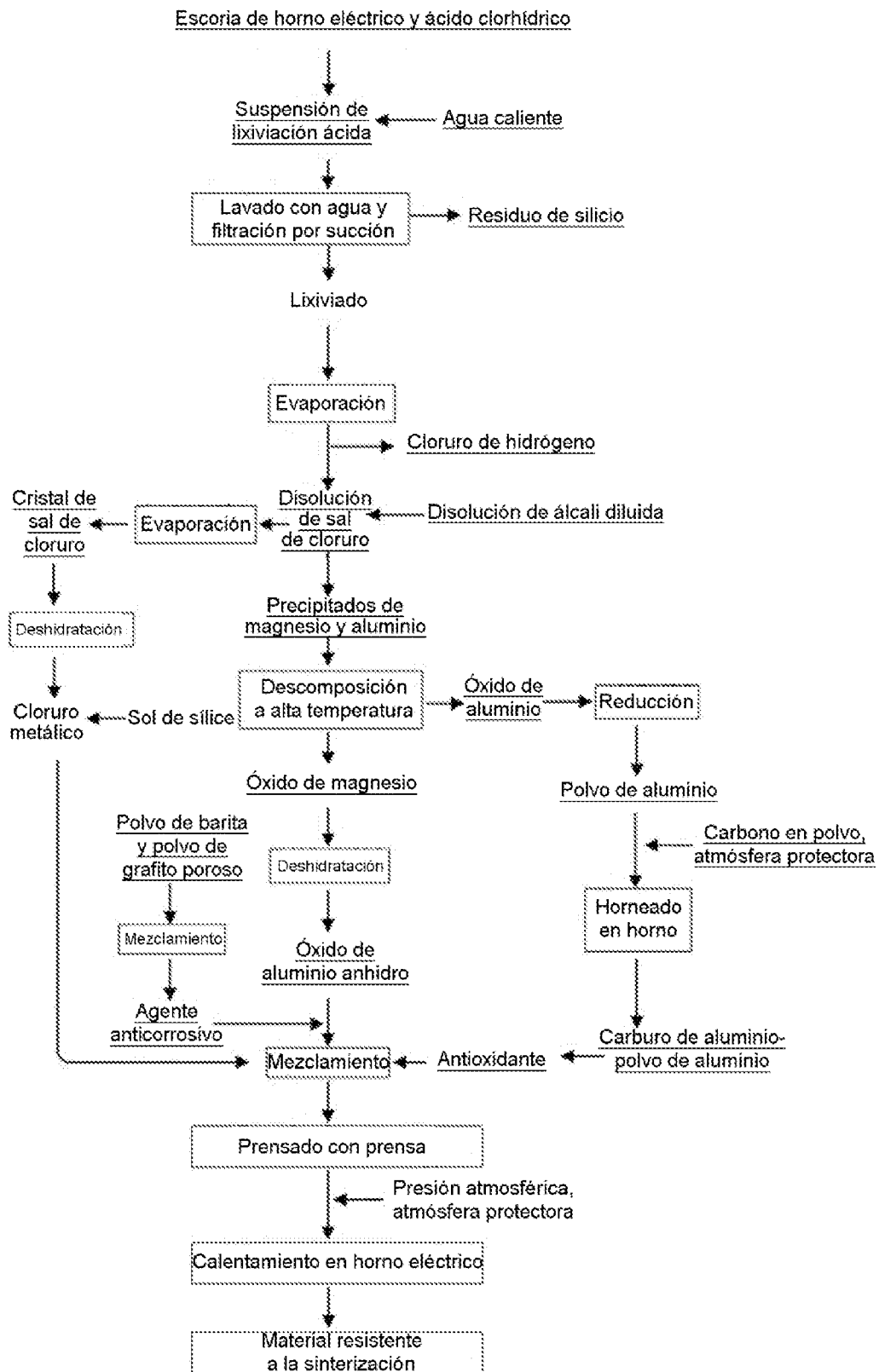


FIG. 1

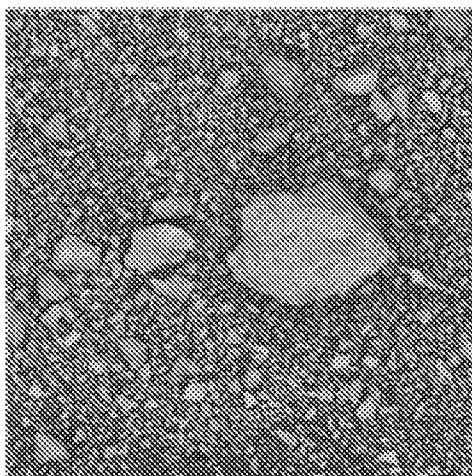


FIG. 2

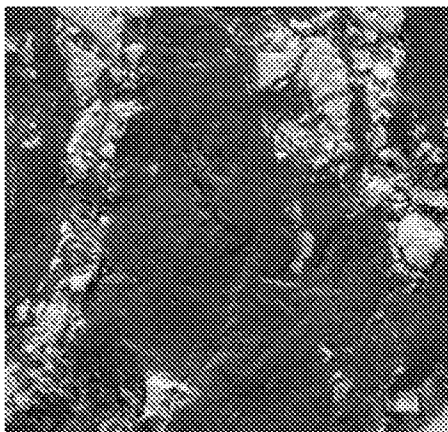


FIG. 3

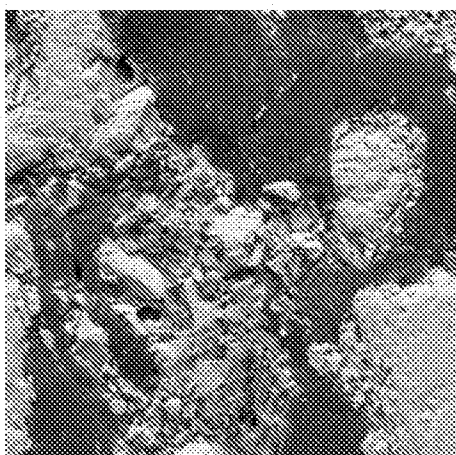


FIG. 4



- ②① N.º solicitud: 202390066
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.05.2022
③② Fecha de prioridad: **23-08-2021**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. cl.: **C04B35/04** (2006.01)
C04B35/66 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 101475382 A (SHANGHAI KERUI METALLURG CHARG) 08/07/2009, resumen, realizaciones.	1-5
A	WO 2010094161 A1 (UNIV CENTRAL SOUTH et al.) 26/08/2010, resumen.	1-10
A	GB 1378383 A (STEETLEY MFG LTD) 27/12/1974, resumen.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.06.2024

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL