

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 817**

21 Número de solicitud: 202390059

51 Int. Cl.:

**C01D 15/08** (2006.01)

**C22B 26/12** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

**H01M 10/54** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**27.05.2022**

30 Prioridad:

**03.08.2021 CN 202110885754**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**07.06.2024**

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:

**QIAO, Yanchao;  
CHEN, Ruokui;  
RUAN, Dingshan;  
TAN, Feng;  
SUN, Xie;  
ZHENG, Xianliang y  
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

**BERCIAL ARIAS, Cristina**

54 Título: **Método para recuperar litio a partir de material de fosfato de hierro y litio (LFP) de desecho**

**ES 2 971 817 A2**

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 817**

21 Número de solicitud: 202390059

57 Resúmen:

La presente descripción describe un método para recuperar litio a partir de un material de fosfato de hierro y litio (LFP) de desecho, que incluye las siguientes etapas: S1, añadir agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, controlar el pH de la suspensión a 0,5 hasta 2,0 y el potencial de oxidación-reducción (ORP) de la suspensión a 0,05 V hasta 1,2 V, y filtrar la suspensión para obtener un residuo del filtro, que es un material A; S2 añadir ácido sulfúrico al material A, y calentar la mezcla resultante a 100°C hasta 400°C en aire o en atmósfera de oxígeno para obtener un material B; S3. añadir agua al material B, y agitar y filtrar para obtener un filtrado, que es un material C; S4. controlar el pH del material C a 9 hasta 11, y filtrar la mezcla resultante para obtener un filtrado, que es un material D; S5. hacer pasar el material D a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y S6. añadir el material E a una disolución de carbonato de sodio para que reaccione; y recoger un sólido resultante para obtener carbonato de litio. El método de la presente descripción puede permitir que el litio recuperado sea de grado de batería, con una tasa de recuperación tan alta como 99%.

ES 2 971 817 A2

## DESCRIPCIÓN

Método para recuperar litio a partir de material de fosfato de hierro y litio (LFP) de desecho

### CAMPO TÉCNICO

5 La presente descripción se refiere al reciclaje de materiales de baterías de litio, y en particular a un método para recuperar litio a partir de un material de fosfato de hierro y litio (LFP) de desecho.

### ANTECEDENTES

10 Con la creciente demanda de litio, la recuperación de litio a partir de materiales de baterías de litio de desecho se ha convertido en un tema de investigación importante. LFP es actualmente el material de batería de ion de litio (LIB) más ampliamente usado. Después de miles de ciclos, una batería de LFP muestra una capacidad de batería decreciente y finalmente se elimina, lo que da como resultado un material de batería de LFP de desecho. Los materiales de baterías de LFP de desecho, si no se reciclan de manera efectiva, se acumularán en grandes cantidades, contaminarán el medio ambiente, y darán como resultado desechos de fuentes de litio valiosas. Por lo tanto, la recuperación de elementos metálicos en baterías de LFP de desecho, especialmente la recuperación de litio, tiene cierta importancia medioambiental y un alto valor económico.

### 15 SUMARIO

La presente descripción pretende superar las deficiencias de la técnica anterior y proporcionar un método para recuperar litio a partir de un material de LFP de desecho.

Para lograr el objetivo anterior, la presente descripción adopta la siguiente solución técnica: se proporciona un método para recuperar litio a partir de un material de LFP de desecho, que incluye las siguientes etapas:

20 S1. añadir agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, controlar el pH de la suspensión a 0,5 hasta 2,0 y el potencial de oxidación-reducción (ORP) de la suspensión a 0,05 V hasta 1,2 V, y filtrar la suspensión para obtener un residuo del filtro, que es un material A;

S2. añadir ácido sulfúrico al material A, y calentar la mezcla resultante a 100°C hasta 400°C en aire o en atmósfera de oxígeno para obtener un material B;

25 S3. añadir agua al material B, y agitar y filtrar para obtener un filtrado, que es un material C;

S4. controlar el pH del material C a 9 hasta 11, y filtrar la mezcla resultante para obtener un filtrado, que es un material D;

S5. hacer pasar el material D a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y

30 S6. añadir el material E a una disolución de carbonato de sodio para que reaccione; y recoger un sólido resultante para obtener carbonato de litio.

35 En la etapa S1, se añade agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, y se controla el pH de la suspensión a 0,5 hasta 2,0 y se controla el ORP de la suspensión a 0,05 V hasta 1,2 V para obtener una disolución que contiene aluminio y un polvo de LFP libre de aluminio (material A). En la etapa S2, se añade ácido sulfúrico al polvo de LFP (material A), y la mezcla resultante se calienta a 100°C hasta 400°C en aire o una atmósfera de oxígeno para obtener una mezcla de fosfato de hierro y sulfato de litio (material B). En la etapa S3, se añade agua a la mezcla de fosfato de hierro y sulfato de litio (material B), y la mezcla resultante se filtra para obtener una disolución de sulfato de litio (material C) (mecanismo: el sulfato de litio es soluble en agua, pero el fosfato de hierro es insoluble). En la etapa S4, el pH de la disolución de sulfato de litio (material C) se controla a 9 hasta 11 para eliminar aún más las impurezas de fosfato de hierro, de manera que se obtiene una disolución de sulfato de litio purificada (material D). En la etapa S5, la disolución de sulfato de litio purificada (material D) se hace pasar a través de una resina de intercambio iónico de modo que las impurezas de calcio se puedan eliminar por completo para obtener una disolución de sulfato de litio más purificada (material E). En la etapa S6, la disolución de sulfato de litio más purificada (material E) se añade a una disolución de carbonato de sodio para que reaccione, y se obtiene una sustancia insoluble de carbonato de litio. El método de la presente descripción tiene las ventajas de una fácil industrialización, operación simple, y bajo coste. El método de la presente descripción puede lograr una tasa de recuperación de litio de más del 99%, tiene una alta eficiencia de recuperación, y puede conducir a carbonato de litio de grado de batería.

45 Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S1, el ORP puede ser 0,2 V a 0,5 V. Este potencial permite un excelente efecto de eliminación de aluminio.

50 Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S1, el ORP puede controlarse añadiendo clorato de sodio y/o peróxido de hidrógeno. El clorato de sodio y/o el peróxido de hidrógeno se pueden añadir en modo de alimentación continua.

Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S1, el pH puede controlarse añadiendo una disolución de ácido sulfúrico y/o una disolución de ácido clorhídrico. La disolución de ácido sulfúrico y/o la disolución de ácido clorhídrico se pueden añadir en modo de alimentación continua.

- 5 Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S2, el ácido sulfúrico puede tener una concentración másica de 10% a 98%. Más preferiblemente, en S2, el ácido sulfúrico puede tener una concentración másica de 50% a 98%. Esta concentración de ácido sulfúrico permite una alta tasa de reacción y conservación de la energía.

Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S2, el ácido sulfúrico se puede añadir en una cantidad tal que la relación molar de ion de hidrógeno a litio en la mezcla resultante es 1,0 a 1,5.

- 10 Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S2, el calentamiento se puede llevar a cabo durante 1 h a 5 h.

Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S2, el calentamiento se puede llevar a cabo a 150°C hasta 250°C. La reacción a esta temperatura puede lograr tanto una eficiencia de reacción destacada como una gran conservación de energía.

- 15 Como una implementación preferida del método de la presente descripción, en S4, el pH puede ajustarse añadiendo carbonato de litio y/o carbonato de sodio.

Efectos beneficiosos de la presente descripción: el método de la presente descripción tiene las ventajas de una fácil industrialización, operación simple, y bajo coste. El método de la presente descripción puede lograr una alta tasa de recuperación de litio de más del 99%, y puede conducir a carbonato de litio de grado de batería.

- 20 DESCRIPCIÓN DETALLADA

A menos que se especifique lo contrario, todos los materiales y reactivos usados en los ejemplos se compran en el mercado. Para ilustrar bien los objetivos, las soluciones técnicas y las ventajas de la presente descripción, la presente descripción se describirá adicionalmente a continuación junto con ejemplos específicos.

#### Ejemplo 1

- 25 En este ejemplo se proporcionó una implementación del método para recuperar litio a partir de un material de LFP de desecho según la presente descripción, y el método incluyó las siguientes etapas:

S1. se añadió agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, se añadió ácido sulfúrico para controlar el pH de la suspensión a 1, y se añadió peróxido de hidrógeno para controlar el ORP de la suspensión a 0,2 V, y la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que era un material A;

- 30 S2. se añadió ácido sulfúrico con una concentración másica del 50% al material A en una cantidad tal que la relación molar de ion de hidrógeno a litio en la mezcla resultante fue 1,3, y la mezcla resultante se calentó a 250°C durante 2 h en atmósfera de aire para obtener un material B;

S3. se añadió agua al material B, y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener un filtrado, que era un material C;

- 35 S4. se añadió carbonato de litio para controlar el pH del material C a 10, y la mezcla resultante se filtró para obtener un filtrado, que era un material D;

S5. el material D se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y

S6. el material E se añadió a una disolución de carbonato de sodio para que reaccionara, y un sólido resultante se recogió y se secó para obtener carbonato de litio.

- 40 Tal como se calculó, el método de este ejemplo puede dar lugar a un rendimiento de litio del 99,9%, y la fórmula de cálculo del rendimiento de litio es la siguiente: cantidad de litio en el material C/cantidad de litio en el material de LFP de desecho x 100%.

#### Ejemplo 2

- 45 En este ejemplo se proporcionó una implementación del método para recuperar litio a partir de un material de LFP de desecho según la presente descripción, y el método incluyó las siguientes etapas:

S1. Se añadió agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, se añadió ácido sulfúrico para controlar el pH de la suspensión a 0,5, y se añadió peróxido de hidrógeno para controlar el ORP de la suspensión a 0,05 V, y la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que era un material A;

S2. Se añadió ácido sulfúrico con una concentración másica del 10% al material A en una cantidad tal que la relación molar de ion de hidrógeno a litio en la mezcla resultante fue 1,0, y la mezcla resultante se calentó a 100°C durante 5 h en atmósfera de aire para obtener un material B;

5 S3. se añadió agua al material B, y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener un filtrado, que era un material C;

S4. se añadió carbonato de sodio para controlar el pH del material C a 11, y la mezcla resultante se filtró para obtener un filtrado, que era un material D;

S5. el material D se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y

10 S6. el material E se añadió a una disolución de carbonato de sodio para que reaccionara, y se recogió un sólido resultante para obtener carbonato de litio.

Tal como se calculó, el método de este ejemplo puede conducir a un rendimiento de litio del 99,0%, y la fórmula de cálculo del rendimiento de litio es la siguiente: cantidad de litio en el material C/cantidad de litio en el material de LFP de desecho x 100%.

### Ejemplo 3

15 En este ejemplo se proporcionó una implementación del método para recuperar litio a partir de un material de LFP de desecho según la presente descripción, y el método incluyó las siguientes etapas:

S1. Se añadió agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, se añadió ácido sulfúrico para controlar el pH de la suspensión a 2,0, y se añadió peróxido de hidrógeno para controlar el ORP de la suspensión a 1,2 V, y la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que era un material A;

20 S2. Se añadió ácido sulfúrico con una concentración másica del 10% al material A en una cantidad tal que la relación molar de ion de hidrógeno a litio en la mezcla resultante fue 1,5, y la mezcla resultante se calentó a 400°C durante 3 h en atmósfera de aire para obtener un material B;

S3. se añadió agua al material B, y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener un filtrado, que era un material C;

25 S4. se añadió carbonato de litio para controlar el pH del material C a 9, y la mezcla resultante se filtró para obtener un filtrado, que era un material D;

S5. el material D se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y

S6. el material E se añadió a una disolución de carbonato de sodio para que reaccionara, y se recogió un sólido resultante para obtener carbonato de litio.

30 Tal como se calculó, el método de este ejemplo puede conducir a un rendimiento de litio del 99,3%, y la fórmula de cálculo del rendimiento de litio es la siguiente: cantidad de litio en el material C/cantidad de litio en el material de LFP de desecho x 100%.

### Ejemplo 4

35 En este ejemplo se proporcionó una implementación del método para recuperar litio a partir de un material de LFP de desecho según la presente descripción, y el método incluyó las siguientes etapas:

S1. se añadió agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, se añadió ácido sulfúrico para controlar el pH de la suspensión a 1,0, y se añadió peróxido de hidrógeno para controlar el ORP de la suspensión a 0,5 V, y la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que era un material A;

40 S2. se añadió ácido sulfúrico con una concentración másica del 50% al material A en una cantidad tal que la relación molar de ion de hidrógeno a litio en la mezcla resultante fue 1,5, y la mezcla resultante se calentó a 150°C durante 1 h en atmósfera de aire para obtener un material B;

S3. se añadió agua al material B, y la mezcla resultante se agitó y se filtró para obtener un filtrado, que era un material C;

45 S4. se añadieron carbonato de litio y carbonato de sodio para controlar el pH del material C a 10, y la mezcla resultante se filtró para obtener un filtrado, que era un material D;

S5. el material D se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y

S6. el material E se añadió a una disolución de carbonato de sodio para que reaccionara, y se recogió un sólido resultante para obtener carbonato de litio.

Tal como se calculó, el método de este ejemplo puede conducir a un rendimiento de litio del 99,8%, y la fórmula de cálculo del rendimiento de litio es la siguiente: cantidad de litio en el material C/cantidad de litio en el material de LFP de desecho x 100%.

5 Finalmente, cabe señalar que los ejemplos anteriores se proporcionan sólo para ilustrar las soluciones técnicas de la presente descripción, en lugar de limitar el alcance de la protección de la presente descripción. Aunque la presente descripción se describe en detalle con referencia a ejemplos preferidos, una persona con experiencia normal en la técnica debe comprender que se pueden realizar modificaciones o reemplazos equivalentes a las soluciones técnicas de la presente descripción sin apartarse del espíritu y alcance de las soluciones técnicas de la presente descripción.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para recuperar litio a partir de un material de fosfato de hierro y litio (LFP) de desecho, que comprende las siguientes etapas:
- 5 S1. añadir agua al material de LFP de desecho para preparar una suspensión, controlar el pH de la suspensión a 0,5 hasta 2,0 y el potencial de oxidación-reducción (ORP) de la suspensión a 0,05 V hasta 1,2 V, y filtrar la suspensión para obtener un residuo del filtro, que es un material A;
- S2. añadir ácido sulfúrico al material A, y calentar la mezcla resultante a 100°C hasta 400°C en aire o en atmósfera de oxígeno para obtener un material B;
- S3. añadir agua al material B, y agitar y filtrar para obtener un filtrado, que es un material C;
- 10 S4. controlar el pH del material C a 9 hasta 11, y filtrar para obtener un filtrado, que es un material D;
- S5. hacer pasar el material D a través de una resina de intercambio iónico para obtener un material E; y
- S6. añadir el material E a una disolución de carbonato de sodio para que reaccione; y recoger un sólido resultante para obtener carbonato de litio.
2. El método según la reivindicación 1, en el que, en S1, el ORP es 0,2 V a 0,5 V.
- 15 3. El método según la reivindicación 1, en el que, en S1, el ORP se controla añadiendo clorato de sodio y/o peróxido de hidrógeno.
4. El método según la reivindicación 1, en el que, en S1, el pH se controla añadiendo una disolución de ácido sulfúrico o una disolución de ácido clorhídrico.
- 20 5. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, el ácido sulfúrico tiene una concentración másica de 10% a 98%.
6. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, el ácido sulfúrico tiene una concentración másica de 50% a 98%.
7. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, el ácido sulfúrico se añade en una cantidad tal que la relación molar de ion de hidrógeno a litio en la mezcla resultante es 1,0 a 1,5.
- 25 8. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, el calentamiento se lleva a cabo durante 1 h a 5 h.
9. El método según la reivindicación 1, en el que, en S2, el calentamiento se lleva a cabo a 150°C hasta 250°C.
10. El método según la reivindicación 1, en el que, en S4, el pH se ajusta añadiendo carbonato de litio y/o carbonato de sodio.