

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 649**

21 Número de solicitud: 202490001

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)

B09B 3/40 (2012.01)

B09B 3/70 (2012.01)

H01M 4/525 (2010.01)

B09B 101/16 (2012.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

09.12.2022

30 Prioridad:

17.02.2022 CN 202210145331

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.01.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
No.6 Zhixin Avenue, Leping Town
Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.33%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Método de desorción de materiales activos reciclados de baterías de desecho**

57 Resumen:

Se divulga en el presente documento un método para la desorción de materiales activos reciclados de una batería de desecho, que comprende los siguientes pasos: hacer reaccionar un núcleo colector de corriente de electrodos positivo y negativo de una batería de desecho con tetracloruro de carbono y cloro, y obtener un núcleo restante, una solución de tetracloruro de carbono de cloruro de aluminio y un primer polvo de desorción de electrodo positivo; sumergir el núcleo restante y el primer polvo de desorción de electrodo positivo en agua, y obtener un núcleo empapado, una solución de sal de litio y un segundo polvo de desorción de electrodo positivo; y hacer reaccionar el núcleo empapado con ácido nítrico, y obtener una solución de nitrato de cobre y un polvo de desorción de electrodo negativo. Una batería de iones de litio de desecho sólo necesita descargarse y desmontarse, y no requiere ningún proceso de trituración, lo que ayuda a evitar los pasos de trituración y clasificación y reduce la inversión en equipos. Además, los materiales de electrodos positivos y negativos pueden reciclarse eficazmente, y el valor económico de los productos es elevado.

ES 2 994 649 A2

DESCRIPCIÓN

Método de desorción de materiales activos reciclados de baterías de desecho**5 Campo técnico**

Las modalidades de la presente divulgación se relacionan con el campo del reciclaje de baterías, y específicamente se relacionan con un método para recuperar material activo de baterías de desecho mediante desorción.

10

Antecedentes de la invención

Las baterías de iones de litio tienen una estructura compleja y están compuestas por carcasas, separadores, electrodos positivos, electrodos negativos, etc. El electrodo negativo
15 se compone de grafito, aglutinante, agente conductor y lámina de cobre colectora de corriente, y el electrodo positivo se obtiene recubriendo material activo en polvo, aglutinante y agente conductor sobre papel aluminio colector de corriente. El polvo de material activo positivo incluye principalmente LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, etc. En el proceso de reciclaje de pilas usadas, es necesario separar sus distintos
20 componentes mediante una serie de métodos.

Las baterías de iones de litio de desecho suelen tener un cierto voltaje residual. Si no se manipulan adecuadamente, provocarán fácilmente autoignición y explosión, lo que pondrá en peligro la seguridad de los operarios. Basándose en esto, el proceso de pretratamiento
25 de las baterías de iones de litio de desecho suele incluir la descarga previa, la trituración y el desmontaje de las baterías, y la desorción de los colectores de corriente.

En el proceso de trituración y clasificación mecánicas, para mejorar la tasa de recuperación del polvo de material activo, se requieren de 2 a 3 veces de trituración para reducir el
30 tamaño de las partículas de los desechos. Sin embargo, esto aumentará inevitablemente la dificultad de clasificación y reducirá el grado de recuperación de los componentes separados. Una sola trituración y clasificación mecánica es difícil que tenga en cuenta tanto la tasa de recuperación como el grado de recuperación del material activo. Por lo tanto, es especialmente importante desorber el polvo de material activo de los colectores actuales por
35 otros medios técnicos.

En la actualidad, la separación de materiales activos y colectores de corriente se centra principalmente en tres aspectos: (1) De acuerdo con las características del aluminio metálico capaz de disolverse en solución alcalina, sumergir la lámina del electrodo positivo en solución alcalina puede lograr el propósito de separar el polvo del electrodo positivo y el
5 colector de corriente. Este método tiene las ventajas de un bajo consumo de energía y una gran operatividad, pero el papel aluminio colector de corriente entra en la solución en forma de iones, lo que requiere un reciclaje posterior. Además, este proceso requiere una gran cantidad de solución alcalina. Para evitar la contaminación secundaria por la solución alcalina, es necesario un tratamiento de neutralización, que requerirá gastos generales
10 adicionales. Para evitar la contaminación del polvo por la solución alcalina introducida, las sustancias activas desorbidas deben enjuagarse completamente o neutralizarse con ácido durante el proceso de filtración; (2) Se utilizan disolventes orgánicos para disolver el aglutinante PVDF (fluoruro de polivinilideno), de modo que la lámina metálica del colector de corriente pueda recuperarse en forma de sólido. Sin embargo, los disolventes orgánicos
15 suelen ser caros y no son adecuados para aplicaciones industriales a gran escala. Además, la disolución con disolventes orgánicos no es adecuada para separar todos los tipos de aglutinantes, por ejemplo, cuando el aglutinante utilizado en las baterías de iones de litio es PTEE (politetrafluoroetileno), la disolución de disolventes orgánicos como NMP (N-metilpirrolidona) es insignificante; y (3) El calentamiento directo a una temperatura
20 específica en el aire puede desactivar el aglutinante para lograr el propósito de separar el papel aluminio colector de corriente. Sin embargo, el proceso de pirólisis suele requerir una temperatura elevada, y el aglutinante y el electrolito orgánico se descompondrán para producir gases tóxicos y nocivos como el HF durante la pirólisis a alta temperatura, lo que requiere dispositivos adicionales de purificación y tratamiento de los gases de escape.

25

Breve descripción de la invención

A continuación se resumen los temas descritos en detalle en este documento. Esta breve descripción no pretende limitar el ámbito de protección de las reivindicaciones.

30

Con el fin de superar el problema de que el material activo en las baterías de desecho no se puede recuperar de manera efectiva en la técnica anterior, las modalidades de la presente divulgación proporcionan un método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción.

35

La solución técnica adoptada por las modalidades de la presente divulgación es:

Un método de recuperación de material activo de batería de desecho por desorción, que comprende las etapas de:

- 5 1) mezclar una lámina de colector de corriente de electrodo positivo y una lámina de colector de corriente de electrodo negativo de batería de iones de litio de desecho con tetracloruro de carbono en un dispositivo de reacción;
- 2) introducir cloro en el dispositivo de reacción de la etapa 1) para que reaccione;
- 10 3) retirar las láminas restantes después de la reacción del paso 2), y realizar la separación sólido-líquido en el material restante en el dispositivo de reacción para obtener una solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono y un primer polvo de desorción de electrodo positivo;
- 15 4) remojar en agua las láminas y el primer polvo de desorción del electrodo positivo de la etapa 3), retirar las láminas remojadas y realizar la separación sólido-líquido del material restante para obtener una solución de sal de litio y un segundo polvo de desorción de electrodo positivo; y
- 20 5) hacer reaccionar las láminas empapadas en el paso 4) con una solución de ácido nítrico y realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución de nitrato de cobre y un polvo de desorción de electrodo negativo;

en donde en el paso 1), la lámina del colector de corriente de electrodo positivo y la lámina
25 del colector de corriente de electrodo negativo de la batería de iones de litio de desecho se obtienen descargando y desmontando la batería de iones de litio de desecho; y

en el paso 1), la lámina del colector de corriente del electrodo positivo incluye papel aluminio y la lámina del colector de corriente del electrodo negativo incluye lámina de cobre.

30

Preferiblemente, en el método para recuperar material activo de una batería de desecho por desorción, en el paso 1), la batería de desecho de iones de litio incluye al menos una de
batería ternaria de iones de litio, batería de fosfato de hierro y litio, batería de óxido de
cobalto y litio, batería de manganato de litio y batería de niquelato de litio; preferiblemente, la
35 batería de iones de litio de desecho es al menos una de batería de fosfato de hierro y litio,

batería ternaria de litio y batería de óxido de cobalto y litio; aún más preferiblemente, la batería de iones de litio de desecho es una batería de fosfato de hierro y litio.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción, en el paso 1), la cantidad de tetracloruro de carbono debe ser suficiente para que la solución de tetracloruro de carbono pueda cubrir la lámina.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción, en el paso 2), una temperatura de la reacción es de 70-120 °C; más preferiblemente, una temperatura de la reacción es de 80-120 °C. La temperatura de la reacción puede ser de 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C o 120 °C.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de la batería de desecho por desorción, la parte superior del dispositivo de reacción está provista de un condensador; aún más preferiblemente, una temperatura de condensación del condensador es ≤ 60 °C; aún más preferiblemente, una temperatura de condensación del condensador es ≤ 55 °C; aún más preferiblemente, una temperatura de condensación del condensador es ≤ 50 °C.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción, en el paso 2), el cloro es cloro seco.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción, en el paso 2), la reacción finaliza cuando los sólidos ya no se reducen.

Preferentemente, en el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción, el paso 3) comprende además un paso de separación de cloruro de aluminio y tetracloruro de carbono: evaporar la solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono para obtener cloruro de aluminio anhidro y tetracloruro de carbono; más preferentemente, en la condición de 70-75 °C, evaporar la solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono para obtener cloruro de aluminio anhidro y tetracloruro de carbono.

Preferiblemente, en el método de recuperación del material activo de la batería de desecho por desorción, en el paso 4), la duración del remojo en agua es de 6-40 min; más preferiblemente, la duración del remojo en agua es de 8-35 min; incluso más preferiblemente, la duración de remojo en agua es de 10-30 min.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción, en el paso 4), el agua es agua desionizada.

Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de la batería de desecho por desorción, en el paso 5), una concentración de la solución de ácido nítrico es de 0,5-9 mol/L; aún más preferiblemente, una concentración de la solución de ácido nítrico es de 0,8-8,5 mol/L; aún más preferiblemente, una concentración de la solución de ácido nítrico es de 1-8 mol/L.

- 10 Preferiblemente, en el método de recuperación de material activo de batería de desecho por desorción, paso 5) puede comprender también el calentamiento de las láminas empapadas en el paso 4) bajo una atmósfera de gas inerte nitrógeno/argón y cribado para obtener polvo de desorción de electrodo negativo y lámina de cobre; además, preferiblemente, una temperatura del calentamiento es de 50-550 °C, y una duración del calentamiento es de 30-15 90 min.

Los efectos beneficiosos de las modalidades de la presente divulgación son:

1. En el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción proporcionado por las modalidades de la presente divulgación, la batería de desecho sólo
20 necesita ser descargada y desmontada, y no se requiere ningún proceso de trituración, lo que evita el problema de la dificultad de clasificación causada por el tamaño de partícula reducido después de 2-3 veces de trituración. Además, los materiales del electrodo positivo y negativo pueden recuperarse eficazmente, y el producto tiene un alto valor económico.
- 25 2. En el método de recuperación de material activo de baterías de desecho por desorción proporcionado por las modalidades de la presente divulgación, al mezclar las láminas desmontadas con tetracloruro de carbono y hacerlas reaccionar con cloro, el papel aluminio del colector de corriente positiva reacciona con el cloro para generar cloruro de aluminio, mientras que la lámina de cobre negativa no reacciona con el cloro. El cloruro de aluminio es
30 fácilmente soluble en tetracloruro de carbono, lo que evita la formación de una densa película de óxido que interrumpa la reacción. Con la reacción del cloro y el papel aluminio, el material activo del electrodo positivo se desprende gradualmente, mientras que el electrodo negativo no cambia, realizando así la separación de electrodos positivos y negativos, evitando los pasos de trituración y clasificación, y reduciendo la inversión en equipos.

3. En el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción proporcionado por las modalidades de la presente divulgación, a través de la separación por evaporación del tetracloruro de carbono a baja temperatura, se obtiene cloruro de aluminio anhidro con un alto valor económico, y el tetracloruro de carbono puede reciclarse después
5 del reciclado.

4. En el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción proporcionado por las modalidades de la presente divulgación, durante la reacción, el cloro puede oxidar aún más el material del electrodo positivo. En el subsiguiente remojo en agua,
10 las sales de litio, especialmente el material de electrodo positivo de fosfato de hierro y litio, pueden extraerse directamente, y el fosfato de hierro y el cloruro de litio pueden recuperarse sin destruir la estructura de esqueleto de olivino del fosfato de hierro, que puede utilizarse directamente como precursor del material de electrodo positivo que se sinterizará con la fuente de litio para regenerar el material de electrodo positivo de fosfato de hierro y litio.

15

5. En el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción proporcionado por las modalidades de la presente divulgación, la temperatura durante la reacción se controla por debajo de 120 °C, lo que evita la fusión del aglutinante, mantiene el colector de corriente del electrodo negativo sin cambios y facilita la separación de los
20 materiales del electrodo negativo.

6. En el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción proporcionado por las modalidades de la presente divulgación, el ácido nítrico reacciona con la lámina de cobre del colector de corriente del electrodo negativo y, por lo tanto, se realiza
25 la desorción para obtener polvo de desorción del electrodo negativo.

Otros aspectos serán evidentes tras la lectura y comprensión de los dibujos y la descripción detallada.

30 **Breve descripción de las figuras**

Los dibujos se utilizan para proporcionar una mayor comprensión de las soluciones técnicas aquí expuestas, constituyen una parte de la especificación y explican las soluciones técnicas aquí expuestas junto con las realizaciones de la presente divulgación, y no constituyen una
35 limitación de las soluciones técnicas aquí expuestas.

La FIG. 1 es un diagrama esquemático del método para recuperar el material activo de la batería de desecho mediante desorción en los ejemplos de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

5 El contenido de la presente divulgación se ilustrará con más detalle a continuación a través de ejemplos específicos. A menos que se especifique lo contrario, las materias primas o los dispositivos utilizados en los ejemplos pueden obtenerse de canales comerciales convencionales, o pueden obtenerse por métodos de la técnica anterior. A menos que se especifique lo contrario, la prueba o métodos de prueba son rutinarios en la técnica.

10

Ejemplo 1

En referencia al diagrama esquemático de la FIG. 1, el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción en este ejemplo comprende las etapas de:

15

1) Una vez descargada y desmontada la batería de litio hierro fosfato de desecho, las láminas de los colectores de corriente de los electrodos positivo y negativo se colocaron en un hervidor de reacción cerrada. Se añadió tetracloruro de carbono al hervidor de reacción hasta que las láminas de los colectores de corriente de los electrodos positivo y negativo
20 quedaran cubiertas;

2) Se introdujo cloro seco en el hervidor de reacción, y la temperatura de reacción en el hervidor se controló para que fuera de 120 °C. Se dispuso un condensador en la parte superior del hervidor de reacción con una temperatura de condensación inferior a 50 °C, y la
25 reacción finalizó cuando el sólido dejó de reducirse;

3) Una vez completada la reacción del paso 2), el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se retiraron las láminas que no habían reaccionado. La separación sólido-líquido se realizó para obtener una solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono y primer polvo
30 de desorción del electrodo positivo. La solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono se evaporó a baja temperatura para separar el cloruro de aluminio y el tetracloruro de carbono para obtener cloruro de aluminio anhidro, y se recuperó el tetracloruro de carbono;

35 4) Las láminas sin reaccionar y el primer polvo de desorción del electrodo positivo del paso 3) se añadieron a agua desionizada para remojarlas durante 10 min, y las láminas

remojadas se retiraron. Se realizó una separación sólido-líquido para obtener una solución de sal de litio y un segundo polvo de desorción delitido del electrodo positivo;

- 5) Las láminas remojadas del paso 4) se añadieron a una solución de ácido nítrico con una concentración de 8 mol/L para su reacción. Una vez finalizada la reacción, se procedió a la separación sólido-líquido para obtener una solución de nitrato de cobre y polvo de desorción de electrodo negativo.

Ejemplo 2

10

En referencia al diagrama esquemático de la FIG. 1, el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción en este ejemplo comprende las etapas de:

- 1) Después que la batería ternaria de iones de litio de desecho se descargó y desmontó, las láminas de los colectores de corriente de los electrodos positivo y negativo se sacaron y colocaron en un hervidor de reacción cerrada. Se añadió tetracloruro de carbono al hervidor de reacción hasta que las láminas de los colectores de corriente de los electrodos positivo y negativo quedaran cubiertas;
- 2) Se introdujo cloro seco en el hervidor de reacción, y se controló la temperatura de reacción en el hervidor para que fuera de 100 °C. Se dispuso un condensador en la parte superior del hervidor de reacción con una temperatura de condensación inferior a 50 °C, y la reacción finalizó cuando el sólido dejó de reducirse;
- 3) Una vez completada la reacción del paso 2), el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se retiraron las láminas que no habían reaccionado. La separación sólido-líquido se realizó para obtener una solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono y primer polvo de desorción del electrodo positivo. La solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono se evaporó a baja temperatura para separar el cloruro de aluminio y el tetracloruro de carbono para obtener cloruro de aluminio anhidro, y se recuperó el tetracloruro de carbono;
- 4) Las láminas sin reaccionar y el primer polvo de desorción del electrodo positivo del paso 3) se añadieron a agua desionizada para remojarlas durante 20 min, y las láminas remojadas se retiraron. Se realizó una separación sólido-líquido para obtener una solución de sal de litio y segundo polvo de desorción del electrodo positivo;

5) Las láminas remojadas del paso 4) se añadieron a una solución de ácido nítrico con una concentración de 4 mol/L para su reacción. Una vez finalizada la reacción, se procedió a la separación sólido-líquido para obtener una solución de nitrato de cobre y polvo de desorción de electrodo negativo.

Ejemplo 3

En referencia al diagrama esquemático de la FIG. 1, el método para recuperar el material activo de la batería de desecho por desorción en este ejemplo comprende las etapas de:

1) Después que la batería de óxido de litio y cobalto de desecho se descargó y desmontó, las láminas de los colectores de corriente de los electrodos positivo y negativo se sacaron y colocaron en un hervidor de reacción cerrada. Se añadió tetracloruro de carbono al hervidor de reacción hasta que las láminas de los colectores de corriente de los electrodos positivo y negativo quedaran cubiertas;

2) Se introdujo cloro seco en el hervidor de reacción, y se controló la temperatura de reacción en el hervidor para que fuera de 80 °C. Se dispuso un condensador en la parte superior del hervidor de reacción con una temperatura de condensación inferior a 50 °C, y la reacción finalizó cuando el sólido dejó de reducirse;

3) Una vez completada la reacción del paso 2), el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se retiraron las láminas que no habían reaccionado. La separación sólido-líquido se realizó para obtener una solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono y primer polvo de desorción del electrodo positivo. La solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono se evaporó a baja temperatura para separar el cloruro de aluminio y el tetracloruro de carbono para obtener cloruro de aluminio anhidro, y se recuperó el tetracloruro de carbono;

4) Las láminas sin reaccionar y el primer polvo de desorción del electrodo positivo del paso 3) se añadieron a agua desionizada para remojarlas durante 30 min, y las láminas remojadas se retiraron. Se realizó una separación sólido-líquido para obtener una solución de sal de litio y segundo polvo de desorción del electrodo positivo;

5) Las láminas remojadas del paso 4) se añadieron a una solución de ácido nítrico con una concentración de 1 mol/L para su reacción. Una vez finalizada la reacción, se procedió a la separación sólido-líquido para obtener una solución de nitrato de cobre y polvo de desorción de electrodo negativo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de recuperación de material activo de baterías mediante desorción, que comprende las etapas siguientes

5

1) mezclar una lámina de colector de corriente de electrodo positivo y una lámina de colector de corriente de electrodo negativo de batería de iones de litio de desecho con tetracloruro de carbono en un dispositivo de reacción;

10

2) introducir cloro en el dispositivo de reacción de la etapa 1) para que reaccione;

15

3) retirar las láminas restantes después de la reacción del paso 2), y realizar la separación sólido-líquido en el material restante en el dispositivo de reacción para obtener una solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono y un primer polvo de desorción de electrodo positivo;

20

4) remojar en agua las láminas y el primer polvo de desorción del electrodo positivo de la etapa 3), retirar las láminas remojadas y realizar la separación sólido-líquido del material restante para obtener una solución de sal de litio y un segundo polvo de desorción de electrodo positivo; y

25

5) hacer reaccionar las láminas empapadas en el paso 4) con una solución de ácido nítrico y realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución de nitrato de cobre y un polvo de desorción de electrodo negativo;

30

en donde en el paso 1), la lámina del colector de corriente de electrodo positivo y la lámina del colector de corriente de electrodo negativo de la batería de iones de litio de desecho se obtienen descargando y desmontando la batería de iones de litio de desecho; y

en el paso 1), la lámina del colector de corriente del electrodo positivo incluye papel aluminio y la lámina del colector de corriente del electrodo negativo incluye lámina de cobre.

35

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso 1), la batería de iones de litio de desecho incluye al menos una de batería ternaria de iones de litio,

batería de fosfato de hierro y litio, batería de óxido de cobalto y litio, batería de manganato de litio y batería de níquelato de litio.

- 5 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso 2), una temperatura de la reacción es de 70-120 °C.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la parte superior del dispositivo de reacción está provista de un condensador.
- 10 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde una temperatura de condensación del condensador es ≤ 60 °C.
- 15 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el paso 3) comprende además un paso de separación de cloruro de aluminio y tetracloruro de carbono: evaporar la solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono para obtener cloruro de aluminio anhidro y tetracloruro de carbono.
- 20 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso 4), una duración del remojo en agua es de 6-40 min.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso 5), una concentración de la solución de ácido nítrico es de 0,5-9 mol/L.
- 25 9. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde la solución de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono se evapora en condiciones de 70-75 °C para obtener cloruro de aluminio anhidro y tetracloruro de carbono.

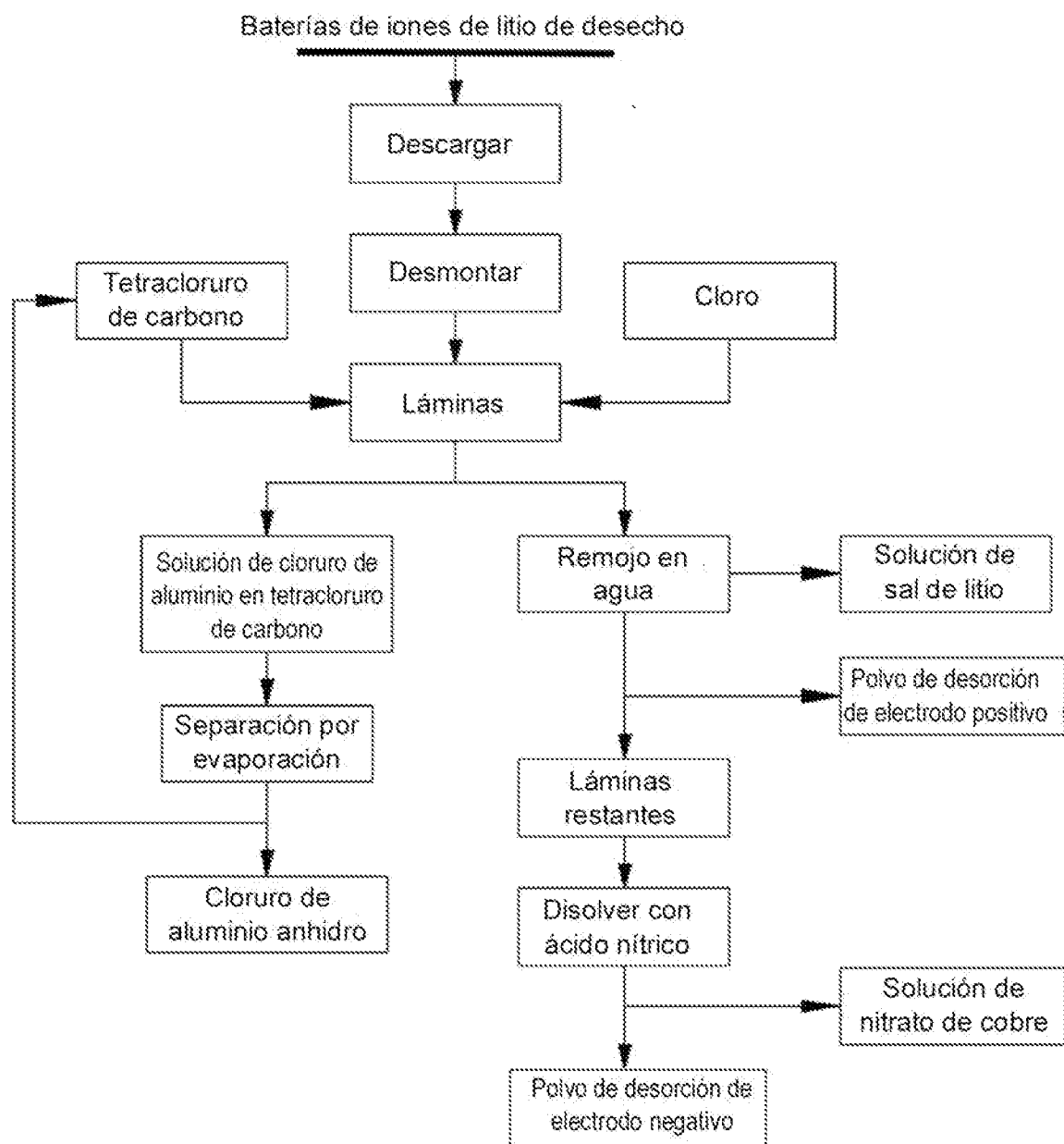


FIG. 1