



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 140**

51 Int. Cl.:
H01M 10/54 (2006.01)
H01M 6/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05751604 .9**
86 Fecha de presentación : **04.04.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1733451**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Procedimiento de reciclaje de una mezcla de pilas y baterías de ánodo a base de litio.**

30 Prioridad: **06.04.2004 FR 04 03597**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Recupyl S.A.**
rue de la Métallurgie
38420 Domène, FR

72 Inventor/es: **Tedjar, Farouk y**
Foudraz, Jean-Claude

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 292 140 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

Procedimiento de reciclaje de una mezcla de pilas y baterías de ánodo a base de litio.

5 Ámbito técnico de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento hidrometalúrgico de las pilas y de las baterías que comprende al menos un ánodo a base de litio, una sal disuelta en un electrolito y un cátodo que comprende al menos un metal o una combinación de metales escogidos entre el cobalto, el níquel y el hierro, con el objetivo de recuperar las fracciones aprovechables.

Estado de la técnica

El incremento de los productos electrónicos portátiles ha llevado a la expansión del mercado de las pilas (30.000 millones de dólares en 1998) con un crecimiento anual del 6%, y las necesidades de autonomía por medio de fuentes que tengan una buena densidad de energía han impulsado el mercado de las baterías portátiles, que presenta un crecimiento aún más importante (el 12%). En particular, los sistemas de litio han experimentado en estos últimos años un avance considerable (más de un 45% de aumento en tres años).

Actualmente, las baterías llamadas litio-ion, así como las baterías de electrolito polímero son la principal innovación tecnológica de los últimos cincuenta años en el ámbito de los generadores electroquímicos. Por el contrario, más allá de las numerosas ventajas relacionadas con los rendimientos, los sistemas de litio siguen siendo una fuente importante de productos que tienen un impacto medioambiental reconocido. Los efectos están relacionados principalmente con los componentes siguientes:

- metales pesados como materiales catódicos,
- sales conductoras con base de flúor, de arsénico o de compuestos sulfonados,
- disolventes orgánicos y
- un metal alcalino muy reactivo.

Muchos de los citados elementos no son degradables y a menudo presentan un grado de toxicidad importante, ya sea directamente sobre la salud de los seres humanos y de los animales o indirectamente contaminando el suelo, las aguas, las plantas y la cadena alimentaria. Incluso diseminados en los desechos, contribuyen a contaminar matrices más importantes o a acentuar situaciones ya problemáticas en caso de incineración con basuras domésticas. Por otra parte, la dispersión de los metales en los desechos va en contradicción de la preservación de los recursos naturales. Además, algunos de los metales utilizados en los sistemas de litio son difíciles y costosos de extraer.

El estado de la técnica muestra un gran número de tentativas de propuestas de tratamiento de los sistemas de litio. Así, la patente US6511639 describe un procedimiento de recuperación de los electrodos negativos por medio de un tratamiento térmico y se refiere únicamente a las baterías litio-ion. En el documento WO-A-0223651, el tratamiento asocia una etapa criogénica seguida de una etapa de incineración, y se refiere únicamente a las baterías de litio polímero a base de óxido de vanadio.

El procedimiento descrito en la solicitud de patente FR-A-2812973 propone una trituración húmeda de las baterías de litio-ion y de las baterías de níquel metal hidruro, mientras que el procedimiento descrito en el documento JP-A-11185833 propone una solución basada en un tratamiento térmico y se refiere únicamente a las baterías de litio-ion. El procedimiento según la solicitud WO-A-9934473 propone una extracción con acetonitrilo y se refiere únicamente a las baterías litio-ion.

El procedimiento según la patente US5882811 propone un corte con chorro de agua seguido de una electrólisis en medio fundido de LiCl y una destilación del electrolito. Se refiere únicamente a las baterías de litio-ion, así como el procedimiento según la solicitud JP-A-10330855, que propone un tratamiento térmico directo en un horno rotativo.

El procedimiento según la solicitud de patente JP0287864 propone una extracción por disolvente y se refiere únicamente a las baterías de litio-ion. Los procedimientos según las solicitudes de patente JP10046266, JP10158751 y JP-A-10074539 proponen un tratamiento térmico comprendido entre 350°C y 1000°C y se refieren únicamente a las baterías litio-ion.

Por el contrario, los únicos procedimientos explotados industrialmente en el mundo son dos:

- 1 - El procedimiento denominado TOXCO propuesto en la patente US5888463 y presentado por W. J. Mc Laughlin, Lithium Battery Recycling Proceedings of the 5th International Seminar on Battery Waste Management (Florida 1993). Éste se aplica en Estados Unidos para el reciclaje de las pilas y acumuladores de litio en mezcla (LiSO₂, LiSOCl₂, LiMnO₂, LiFeS₂, Li-ion y LiCF_x). Las pilas y los acumuladores se conge-

ES 2 292 140 T3

lan en nitrógeno líquido a -196°C antes de ser trituradas. Los restos triturados se recuperan en una solución básica con el objetivo de neutralizar los compuestos ácidos emitidos (H_2 , SO_2 , $\text{SOC}_{12}\dots$) y de hidrolizar los disolventes orgánicos. Las sales de litio formadas (Li_2SO_4 , LiCl) se separan de los fragmentos metálicos y plásticos residuales mediante una operación de cribado. La añadidura de carbonato de sodio a las soluciones permite precipitar el litio en forma de carbonato, antes de la purificación y la recristalización de una sal de calidad técnica. No se ha dado ninguna indicación sobre la recuperación de los metales catódicos.

- 2 - El procedimiento SONY-SUMITOMO presentado durante el 5º seminario internacional sobre la gestión de las pilas y de las baterías usadas (Florida, EE.UU., octubre de 1998), se aplica en Japón únicamente a los acumuladores Li-ion. El procedimiento se basa en una calcinación a una temperatura del orden de 1000°C en un horno. Tras la calcinación, los residuos se Trituran y se tamizan. El polvo tamizado contiene los óxidos de cobalto y otros óxidos. No se ha dado ninguna indicación de aprovechamiento del litio.

Así, de forma general, el estado de la técnica permite constatar que:

- Los procedimientos térmicos plantean grandes problemas de emisiones de gases, sobre todo de gases con efecto invernadero, y contradicen los compromisos de los estados firmantes de los acuerdos internacionales recientes,
- Los procedimientos de trituración en vía húmeda plantean grandes problemas de seguridad relacionados con el hidrógeno emitido en el momento de la trituración de las baterías. Dicho problema también se encuentra en el caso de cualquier procedimiento que proponga una mezcla de baterías de litio y de sistemas acuosos.
- La utilización de acetonitrilo plantea grandes problemas de seguridad, sobre todo para el personal de explotación y para las emisiones en el medio natural.

Y, por último, es obligatorio constatar dos hándicaps principales entre todos los procedimientos propuestos:

- 1 - Entre 11 procedimientos propuestos, un solo procedimiento está destinado a tratar todos los tipos de pilas de litio,
- 2 - Dos procedimientos de los 11 se explotan industrialmente en la actualidad.

Por último, en los procedimientos no térmicos, no se ha propuesto ninguna solución precisa y segura para la gestión de la abertura de las baterías.

Objeto de la invención

El objeto de la invención tiene como objetivo un procedimiento de tratamiento que permita remediar los inconvenientes de la técnica anterior y que permita, más concretamente, ofrecer un marco para efectuar el reciclaje de sistemas de litio sin transferencia de contaminación con un aprovechamiento máximo que asegure una conversión del recurso en compuestos de valor añadido.

Según la invención, ese objetivo se alcanza mediante las reivindicaciones adjuntas. Más concretamente, ese objetivo se alcanza mediante el hecho de que el procedimiento comprenda una trituración en seco a temperatura ambiente en atmósfera inerte, un tratamiento mediante al menos separación magnética y tabla densiométrica seguida de una hidrólisis acuosa, con el objetivo de recuperar al menos el litio en forma de carbonato o de litiofosfato, un anión de dicha sal del electrolito y un concentrado a base de al menos un metal de dicho cátodo.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se desprenderán con mayor claridad de la descripción siguiente de modos particulares de realización de la invención, ofrecidos a modo de ejemplos no limitativos y representados en los dibujos adjuntos, en los que:

La fig. 1 representa el espectro de difracción por rayos X del litiofosfato hidratado con media molécula de agua obtenido en el caso de un modo de particular de realización de un procedimiento de tratamiento según la invención.

La fig. 2 representa el espectro de difracción por rayos X de la fracción fina obtenida en el caso de un modo de realización particular de realización de un procedimiento de tratamiento según la invención.

Las fig. 3 y 4 representan esquemáticamente las distintas etapas de un procedimiento de tratamiento según la invención de una pila y/o de una batería que comprende un ánodo a base de litio.

Las fig. 5 y 6 representan los espectros RMN utilizando un barrido a 188 MHz para el flúor 19 y a 81 MHz para el fósforo 31 de una fase que contiene el ión PF_6 y obtenido en el caso de un modo particular de realización de un procedimiento de tratamiento según la invención.

Descripción de modos particulares de realización

Para paliar los distintos inconvenientes citados anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de todos los sistemas de litio tratados por separado o en mezcla. Para proceder a un reciclaje que aproveche las baterías, es importante proceder a la abertura del sistema por triturado de las baterías para acceder a las fracciones aprovechables. No obstante, muchas baterías objeto de reciclaje aún tienen una carga importante y su trituración produce chispas e inflamaciones, e incluso explosiones, sobre todo con los sistemas con SO_2 o SOCl_2 . Para evitar esos dos inconvenientes, en la presente invención se ponen en práctica dos soluciones complementarias.

La operación de seguridad de la trituración se realiza por medio de gases inertes de una forma muy económica, colocando el sistema de trituración en un recinto de atmósfera y presión controladas y utilizando sistemas de trituración adecuados.

En una primera puesta en práctica de la invención, la operación de trituración se realiza previamente mediante un desmenuzador por medio de una cizalla rotativa de baja velocidad de rotación y preferentemente inferior a 11 vueltas por minuto (vl/min). Esta etapa está destinada a liberar las tensiones internas de las baterías. En una segunda etapa, la carga desmenuzada se tritura en un sistema de rotor que gira a una velocidad media preferentemente inferior a 90 vl/min.

En una segunda puesta en práctica de la invención, los dos sistemas de trituración se colocan en un recinto estanco inertizado por medio de una gas que puede ser el argón o el dióxido de carbono, o bien una mezcla apropiada de ambos gases. El examen de las densidades de los gases muestra que el argón y el dióxido de carbono van a realizar una buena protección encima de la carga triturada.

25

Gas	Densidad
Nitrógeno	1,229
Oxígeno	1,404
Argón	1,743
Dióxido de carbono	1,931

30

35

Dichos dos gases expulsarán el oxígeno y el nitrógeno y realizarán un cielo gaseoso encima de las láminas de la trituradora y encima de las pilas trituradas. Por otra parte, la presencia de dióxido de carbono llevará a iniciar una pasivación del litio metálico por formación de carbonato de litio en la superficie, lo que ralentiza la reactividad de dicho metal.

En el caso de la mezcla de dichos dos gases, la proporción varía del 10% al 90% en argón y del 90% al 10% en dióxido de carbono, pero, ventajosamente, la proporción de argón en la mezcla está comprendida entre el 10% y el 35%.

La inyección de gas es controlada por el contenido residual en oxígeno y por la presión interna. Esos dos parámetros se fijan ventajosamente en:

- 1 - un contenido en oxígeno comprendido entre 100 y 10000 ppm pero preferentemente cercano a 5000 ppm,
- 2 - una presión diferencial comprendida entre 30 y 130 milibares, pero preferentemente cercana a 80 milibares.

La inyección de gas inerte sólo se realiza, preferentemente, si uno de los dos parámetros sobrepasa los valores de consigna, lo que permite reducir considerablemente los consumos.

La carga triturada se dirige, en ese caso, a un tamiz vibrante de malla inferior o igual a 3 mm y provisto de un separador magnético de alta inducción al final de la salida y de una tabla densiométrica. Esta operación permite en un solo paso obtener cuatro fracciones:

- 1 - la fracción fina tamizada que es rica en óxidos metálicos y carbono,
- 2 - la fracción magnética que se compone de acero inoxidable de las envolturas de las pilas y las baterías,
- 3 - la fracción no magnética densa que se compone de metales no ferrosos y
- 4 - la fracción no magnética de baja densidad que se compone de una mezcla de papel y de plástico.

ES 2 292 140 T3

Sólo la carga fina tamizada, obtenida en 1 y que se compone de óxidos metálicos y de carbono, debe sufrir un tratamiento ulterior. Dicho tratamiento se inicia con un tamizado a 500 micrómetros que permite obtener una fracción tamizada rica en cobalto y pobre en cobre (<0,3%). Esa carga puede entonces ser una materia entrante en cualquier procedimiento de aprovechamiento de los óxidos metálicos, sobre todo a base de cobalto, de níquel y de manganeso o una mezcla cualquiera de tres metales.

En un modo particular de puesta en práctica de la presente invención, la carga fina resultante del tamizado se suspende en el agua en una agitación vigorosa. Esa turbulencia en el baño permite liberar los óxidos metálicos y de litio. La puesta en solución de la litina alcalinizará la solución hasta un pH superior a 12.

La hidrólisis de la carga triturada conlleva la formación de hidrógeno. No obstante, la gestión de la velocidad de suma de las cargas en el reactor de lixiviación, así como la creación de una turbulencia de gran potencia encima del baño permite evitar los riesgos de inflamación del hidrógeno y de explosión. Esta operación se asocia con un empobrecimiento de la atmósfera en oxígeno encima del baño. Ese aire proviene de la aspiración del recinto de la trituradora y permite mantener una atmósfera pobre en oxígeno de forma que permanece a una concentración inferior al 0,5% en volumen que se sitúa en la placa de seguridad del hidrógeno. Al final de la reacción de hidrólisis y después de la filtración, se obtiene una solución alcalina de sales de litio y una suspensión de óxidos metálicos y de carbono.

La solución se trata seguidamente de forma que se separa el litio disuelto, mientras que la carga insoluble se trata para recuperar los metales catódicos. La recuperación del litio disuelto se hace a partir de una solución de pH cercano a 12. Una acidación por medio de un reactivo apropiado permite precipitar la sal de litio.

En un modo de aplicación particular de la presente invención, el litio se precipita en forma de carbonato y los gases que salen de la salida de la trituradora se utilizan como aporte de dióxido de carbono como reactivo de precipitación. Esa puesta en práctica particular de la invención es aplicable ventajosamente en el caso del reciclaje de una mezcla de pilas y baterías que incluye los sistemas con cloruro de tionilo. Esa ventaja se obtiene gracias a la distinta solubilidad de los tres gases en el agua a temperatura y presión ambiente.

Gas	Solubilidad a 20°C g/100 g de agua
SO ₂	11,9
HCl	20
Dióxido de carbono	0,168

La precipitación se realiza por ajuste de pH de su valor inicial cercano a 13 a un valor de 9. El producto precipitado se lava mediante un agua saturada en dióxido de carbono y después se seca a 105°C. En razón de la solubilidad del Li₂CO₃, la concentración residual en litio sigue siendo elevada, del orden de 1,8 g/l, y necesita un tratamiento ulterior.

En otro modo de aplicación, teniendo la solución de lixiviación un pH de 12,1 y conteniendo 11 g/l de litio, se neutraliza por medio de ácido fosfórico al 85%, hasta un pH inferior a 8,5. La solución se realcaliniza entonces hasta un pH superior a 12. La precipitación formada se separa entonces por filtración. La concentración en litio residual es de 89 mg/l, lo que conduce a un índice de extracción superior al 99,15%. Dicha concentración residual en litio es una concentración límite, ya que corresponde a la solubilidad del Li₃PO₄, que es de 400 mg/l (Hand Book of Chemistry and Physics, D.L. editor, 75th edition, 1993, monografía de química y física).

El sólido precipitado se seca y después se analiza por difracción X y por análisis químico. El contenido en Li₃PO₄ es del 93% y el análisis por difracción X muestra que el producto es un litiofosfato hidratado con media molécula de agua y por lo tanto con un contenido en agua del 7%. Ello confirma claramente la pureza del producto obtenido como muestra el espectro de difracción X recogido en la figura 1.

La carga lixiviada se trata de forma distinta en función de su composición. Como las pilas de cloruro de tionilo tienen muy poca influencia sobre el aporte de materiales catódicos, las distintas cargas se distinguirán según la relación manganeso/cobalto.

ES 2 292 140 T3

Encontramos tres casos durante el tratamiento de las pilas y las baterías de litio en mezcla.

	Mezcla de pilas y baterías	Concentración relativa de los materiales catódicos	
		Manganeso	Cobalto
5 10 15	CASO N° 1 Litio primario mezclado con una proporción reducida de litio ion	Alta > 95%	Baja < 5%
20	CASO N° 2 Litio primario mezclado con litio ion	Entre el 40 y el 60%	Entre el 60 y el 40%
25	CASO N° 3 Sólo litio ion	Baja < 2%	Alta > 98%

30 En el caso n° 1, dada su composición en manganeso, la carga fina compuesta de óxidos y de carbono es utilizable en todos los procedimientos descritos en el estado de la técnica, y principalmente en los dos procedimientos descritos respectivamente en las solicitudes de patentes FR-A-2704098 y EP-A-0620607 y en las solicitudes de patentes FR-A-2827710 y WO-A-03021708.

35 En el caso n° 2, la carga se disuelve en medio sulfúrico 2N a 80°C en presencia de granalla de acero en una relación hierro/masa catódica de 0,15. La pulpa obtenida se enfría hasta 60°C, y después de filtra. La parte sólida encierra el carbono, mientras que la solución, que es de un pH inferior a 3, contiene sulfato de cinc y de manganeso, así como otras impurezas metálicas y, sobre todo, cobre. El cobre se cementa por medio de granalla de acero. Después de la cementación, se obtiene cobre metálico dividido y una solución con un pH comprendido entre 2 y 2,85. Ese pH se lleva a un valor de 3,85 por medio de sosa al 20%. Esa modificación de pH conduce a la precipitación del hierro en forma de hidróxidos. Esa solución purificada se neutraliza entonces a un pH 5,8 y después se somete a una electrólisis para obtener cobalto metálico según una configuración tradicional de electrólisis de un compartimento. En particular, se podrá ventajosamente utilizar un tratamiento anterior de la solicitante sobre unas soluciones de sulfato de zinc y de manganeso según lo descrito en las solicitudes de patente FR-A-2827710 y WO-A-03021708.

45 En el caso de la presente invención, la electrólisis se efectúa a una temperatura de 55°C a una densidad de corriente comprendida entre 400 y 600 A/m² utilizando un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de plomo antimoniado. El manganeso precipitado en forma de oxihidróxido y en forma de dióxido, tras su filtración y lavado, se orienta hacia las vías de aprovechamiento conocidas en el estado de la técnica y sobre todo a las citadas para el caso n° 1. La solución, que se empobrece en cobalto y manganeso, se enriquece en ácido, que se reutiliza al inicio del procedimiento.

50 En el caso n° 3, la carga se pone en una disolución más purificada de la misma forma que en el caso n° 2. La solución resultante de la purificación se oxida entonces con un pH comprendido entre 2,3 y 2,8 por medio de hipoclorito de sodio para precipitar el hidróxido de cobalto (III).

55 Al final del tratamiento de los casos 2 y 3, la solución contiene una parte de sales de litio resultantes de la reducción del cobaltito o insertadas en el MnO₂ de los elementos primarios. Dicha solución se neutraliza por medio de sosa con un pH de 8,5 para recuperar todos los metales que quedan aún en solución y después se orienta hacia el tratamiento de las aguas de lixiviación, donde sufre el mismo tratamiento para recuperar el litio en forma de litiofosfato.

60 El modo de puesta en práctica industrial en un procedimiento continuo se ha concebido sobre la base de ensayos pilotos a un volumen de 10 kg/hora que dan fe del carácter operativo e industrializable de la invención, tal y como se recoge en las figuras 3 y 4.

65 La descripción siguiente recoge un modo de aplicación de la presente invención a las baterías litio-ion, sin que tenga carácter exhaustivo. El tratamiento mecánico 1 se efectúa en un recinto estanco en el que están dispuestas

ES 2 292 140 T3

dos trituradoras en serie. Tras el barrido del recinto por medio de un gas compuesto por un 20% de argón y por un 80% de dióxido de carbono, se introducen 10 kg de pilas y baterías en mezcla de forma continua a través de una doble cámara. Los gases que salen de 1 se tratan en 2 mediante lavado en agua y neutralización por medio de sosa. Se extraen los restos triturados por medio de un tornillo sin fin a través de una doble cámara, y estos sufren entonces el tratamiento físico 3 por medio de una separación magnética de alta inducción y de una tabla densiométrica. A la finalización de ese tratamiento, la carga fina y densa se compone de cobaltito de litio, de carbono y de carbonato de litio, como se muestra en el espectro de difracción por rayos X representado en la figura 2. Después se tratan mediante lixiviación en agua en 4 para recuperar el litio soluble. Tras la separación sólida/líquida, la solución se envía hacia la recuperación del litio por precipitación en 5, mientras que la fracción sólida de cobaltito 6 es aprovechable en metalurgia en los procesos en las que se necesita añadir cobalto. Las características son las siguientes:

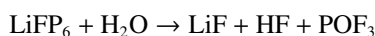
Parámetros	Valor
Cobalto total	34,56%
Litio	3,2%
Hierro	0,15%
Cobre	0,87%
Carbono	8,1%

Con el fin de ilustrar la viabilidad del conjunto del procedimiento resultante de la presente invención, la fracción sólida 6 resultante del tratamiento 5 se envía a una lixiviación ácida 7. Tras la disolución del cobaltito de litio, la solución se filtra para separar el carbono, y después se purifica de los metales distintos del cobalto en 8. La solución de sulfato de cobalto y de litio 9 se separa entonces en dos fracciones. Una primera fracción se somete a una electrólisis 10. Al término de dicha electrólisis, se obtienen unos cátodos de cobalto y una solución empobrecida en sulfato de cobalto y enriquecida en ácido sulfúrico 11 que se reenvía al inicio de la lixiviación. La segunda se oxida por medio de hipoclorito de sodio en 12 para obtener un hidróxido de cobalto trivalente. Entonces la solución ya no contiene sulfato de litio, que se envía a 5 para la precipitación del fosfato de litio.

En esta puesta en práctica, la valoración del cobalto de litio está bien probada según tres procesos distintas (cobaltito puro, cátodo de cobalto e hidróxido de cobalto trivalente). Habiéndose ilustrado los tres procesos según su viabilidad industrial, la elección dependerá de la capacidad de la instalación y de la proximidad de los procesos de aprovechamiento.

Extensión a la recuperación del anión PF₆

Está reconocido comúnmente que la sal LiPF₆ se descompone en agua según:



Ello se traduce en la desaparición del anión PF₆ y en una separación de gases encima de la solución acuosa. Durante nuestros experimentos, hemos constatado que en el momento del tratamiento de las pilas en mezcla a base de Li-SOCl₂ y Li-MnO₂ o Li-iones, no ha tenido lugar ninguna separación. Ello confirma la estabilidad del LiPF₆ en solución acuosa en nuestras condiciones. Entonces, hemos intentado confirmar la presencia del anión PF₆ mediante análisis. Las soluciones de hidrólisis recuperadas en 4 (figura 3) han sido analizadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) utilizando un barrido a 188,3 MHz para el flúor 19 y a 81 MHz para el fósforo 31. Es sabido que el fósforo resuena en forma de hepteto y el flúor en forme de doblete. Los valores de las constantes y los desplazamientos químicos de 19F y 31P (figuras 5 y 6) permiten identificar sin ambigüedad el ión PF₆ en solución acuosa. Nosotros hemos deducido de ello que uno de los componentes aportados por las pilas al cloruro desempeñaba el papel estabilizador del anión PF₆. Dichos componentes son el SO₃, el HCl, el LiCl y el AlCl₃. Nuestros ensayos complementarios de estudio de la estabilidad del LiPF₆ en presencia de dichos componentes han demostrado que el LiCl desempeña el papel de estabilizador de LiPF₆ en solución acuosa.

Como el anión PF₆ es estable en nuestras soluciones acuosas, hemos investigado las vías posibles de su recuperación. El estado de la técnica no ha mostrado ninguna vía conocida para la precipitación del ión PF₆ en efluentes acuosos. El estudio de la solubilidad de las diversas sales de PF₆ nos ha orientado a la búsqueda del catión que permita precipitar cuantitativamente el ión hexafluorofosfato. Dicha precipitación se ha llevado a cabo en medio acuoso a partir de nuestras soluciones estabilizadas. Nos hemos orientado hacia los cationes mayores que el catión litio. Como

ES 2 292 140 T3

las soluciones son estabilizadas por el anión cloruro, hemos probado los cloruros de cationes alcalinos, así como al amonio. Las solubilidades obtenidas son las siguientes:

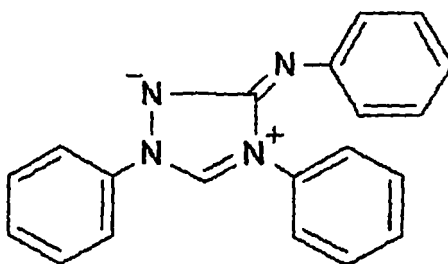
Catión	Solubilidad M/l de PF6
Na+	5,59
K+	0,43
NH ₄ +	0,11
Rb+	0,076
Cs+	0,03

Ha resultado que la solubilidad depende, entre otras cosas, del tamaño del catión como se muestra en la tabla siguiente, que recoge la solubilidad en función del radio iónico:

Catión	Solubilidad M/l de PF6-	Radio iónico (Å°)
Na+	5,59	0,98
K+	0,43	1,33
NH ₄ +	0,11	1,43
Rb+	0,076	1,49
Cs+	0,03	1,65

Las solubilidades más bajas se alcanzan con cationes muy onerosos como el Cs y el Rb, incompatibles con una aplicación industrial. La solubilidad alcanzada con el ión amonio (0,43 M/l, es decir 3,3 g/l) es insuficiente para una recuperación cuantitativa. Por lo tanto, hemos tenido que orientarnos hacia la búsqueda de cationes mayores. Como la solubilidad obtenida con el ión amonio es cuanto menos bastante fiable, hemos utilizado entonces unas sales de amonio cuaternario del tipo R₄N⁺ (siendo R = metilo, etilo y butilo). Dichos productos son muy utilizados, sobre todo de forma industrial y, en particular, como tensoactivos catiónicos en la industria de los detergentes. Las solubilidades obtenidas son todas menores que las obtenidas con el ión amonio, pero siguen siendo superiores a 8 x 10⁻³ M/l (es decir, 1,2 g/l). Entonces hemos explorado otros cationes mayores y en particular los conocidos por ofrecer solubilidades relativamente bajas con el ión perclorato, cuya configuración es parecida a la del hexafluorofosfato. Se han obtenido resultados superiores a los anteriores con dos cationes que son:

- el complejo hexamino del níquel: [Ni(NH₃)₆]²⁺
- y el dihidro-1,4-difenilo-3,5-fenilimino-1,2,4-triazol (índice Merck nº 12.6711):



Las solubilidades obtenidas a temperatura ambiente son, para el complejo del níquel hexamino, de s < 200 mg/l y, para el dihidro-1,4-difenilo-3,5-fenilimino-1,2,4-triazol, de s < 20 mg/l.

Extensión a la recuperación del anión PF6

Los cátodos de las baterías litio-ion que se comercializan actualmente son a base de cobaltito de litio. Por el contrario, el coste y la toxicidad del cobalto, por una parte, y los problemas de seguridad que pueden resultar del uso de cobaltito han conducido a un esfuerzo de búsqueda importante para el ajuste de nuevos materiales catódicos. Según el estado de la técnica, el material más prometedor parece ser el fosfato de hierro litiado (LiFePO₄). Nosotros hemos sintetizado el fosfato de hierro litiado según A. Yamda y col. *Journal of Electrochemical Society*, volumen 148 nº 3 p. 224 (2001). Seguidamente, hemos procedido al tratamiento de ese compuesto como una masa catódica 6 resultante del tratamiento físico-químico como el que se describe en la figura 3.

El material se pone en solución en un medio sulfúrico 2N a 80°C en presencia de granalla de acero en una relación hierro/masa catódica de 0,15. La solución obtenida se enfría a 60°C y después se oxida por medio de agua oxigenada al 30% de volumen con un pH de 3,85. El hierro se separa entonces en forma de hidróxido del tipo goetita. La solución de litio se trata entonces según el modo descrito en 5 en la figura 3/5. Mediante ese modo de puesta en práctica, el hierro, el litio y el fosfato del material catódico se han recuperado todos. Mediante ese modo de puesta en práctica, el procedimiento sigue siendo aplicable en el caso de la evolución de la composición de las baterías de litio con un cambio de la composición catódica.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante pretende únicamente servir de ayuda al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto un gran cuidado en su concepción, no puede garantizarse la ausencia de errores u omisiones y la OEP declina cualquier responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US6511639B [0005]
- WO0223651A [0005]
- FR2812973A [0006]
- JP11185833A [0006]
- WO9934473A [0006]
- US5882811A [0007]
- JP10330855A [0007]
- JP0287864A [0008]
- JP10046266B [0008]
- JP10158751B [0008]
- JP10074539A [0008]
- US5888463A [0009]
- FR2704098A [0035]
- EP0620607A [0035]
- FR2827710A [0035][0036]
- WO03021708A [0035][0036]

Bibliografía distinta de patentes citada en la descripción

- A. YAMADA y col. *Journal of Electrochemical Society*, 2001, vol. 148(3), A224 [0050]

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de tratamiento hidrometalúrgico de las pilas y de las baterías que comprende al menos un ánodo
de metales escogidos entre el cobalto, el níquel, el manganeso y el hierro, con el objetivo de recuperar las fracciones
aprovechables, procedimiento **caracterizado** porque comprende una trituración en seco a temperatura ambiente en
atmósfera inerte, un tratamiento mediante al menos una separación magnética y una tabla densiométrica seguida de
10 una hidrólisis acuosa, con el objetivo de recuperar al menos el litio en forma de carbonato o de litiofosfato, un anión
de dicha sal del electrolito y un concentrado a base de al menos un metal de dicho cátodo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la trituración se efectúa en una atmósfera cons-
tituida por un gas escogido entre el argón y el dióxido de carbono o por una mezcla de argón y de dióxido de carbono
en proporciones respectivas del 10% al 90% en argón y del 90% al 10% en dióxido de carbono.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la proporción en argón en la mezcla de argón y
de dióxido de carbono es del 10% al 35%.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la trituración se efectúa
por medio de dos trituradoras sucesivas, la primera de las cuales gira a una velocidad máxima de 11 vl/min y la segunda
a una velocidad inferior a 90 vl/min.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la primera trituradora es una trituradora de
cizalla rotativa, mientras que la segunda trituradora es una trituradora de rotor.

25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los restos triturados
resultantes de la operación de trituración son tratados por un dispositivo que combina un cribado a 3 mm seguido de
un cribado a 500 micrómetros, una separación magnética de alta inducción y una tabla densiométrica y un tamizado
con el objetivo de separar de los restos triturados y en un solo paso una fracción magnética, una fracción no magnética
30 densa, una fracción magnética poco densa y una fracción fina al menos rica en óxidos metálicos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la fracción fina que pasa al cribado es tratada
por lixiviación en agua con el objetivo de recuperar litio soluble en forma de litiofosfato.

35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la precipitación del litiofosfato se obtiene por
doble modificación del pH por medio de sosa y de ácido fosfórico.

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado** porque la fracción fina despejada del litio
soluble y que comporta al menos el cátodo compuesto por al menos un metal o por una combinación de metales, se
disuelve en medio sulfúrico 2N a una temperatura de 80°C en presencia de granalla de acero en una relación entre el
hierro y la fracción fina despejada del litio soluble de 0,15.

45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la solución resultante del ataque ácido de dicho
cátodo y después de la purificación por precipitación selectiva de las impurezas metálicas se somete a una electrólisis
a una temperatura de 55°C a una densidad de corriente comprendida entre 400 y 600 A/m² utilizando dos electrodos
de acero inoxidable y de plomo antimoniado.

50 11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la solución rica en cobalto en el caso de un
ataque de cátodo a base de cobalto es tratada por medio de hipoclorito después de la regulación del pH a un valor
comprendido entre 2,3 y 2,8 para obtener un hidróxido de cobalto trivalente.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque, siendo el anión de la sal del electrolito
el hexafluorofosfato PF₆, dicho anión se estabiliza en solución acuosa por medio de LiCl.

55 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el anión hexafluorofosfato PF₆ se recupera
por precipitación por medio de sales de amonio simple, de amonio cuaternario, de complejo de níquel amoniaco o de
dihidro-1,4-difenilo-3,5-fenilimino-1,2,4-triazol.

60 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque, siendo el cátodo a base de LiFePO₄,
se trata por medio de ácido sulfúrico 2N a 80°C y después de agua oxigenada al 30% en volumen y a 60°C, con el
objetivo de separar el hierro del litio y del fosfato.

65

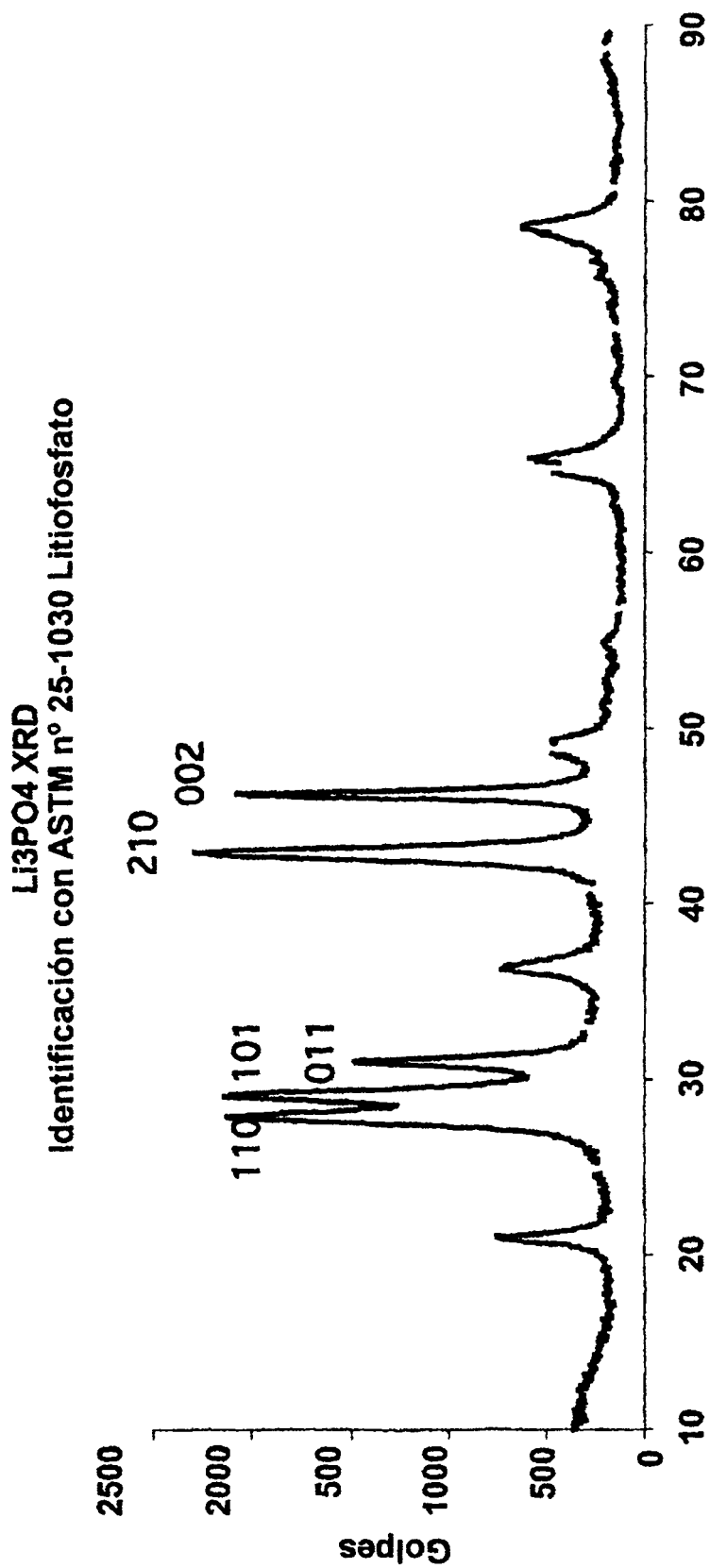
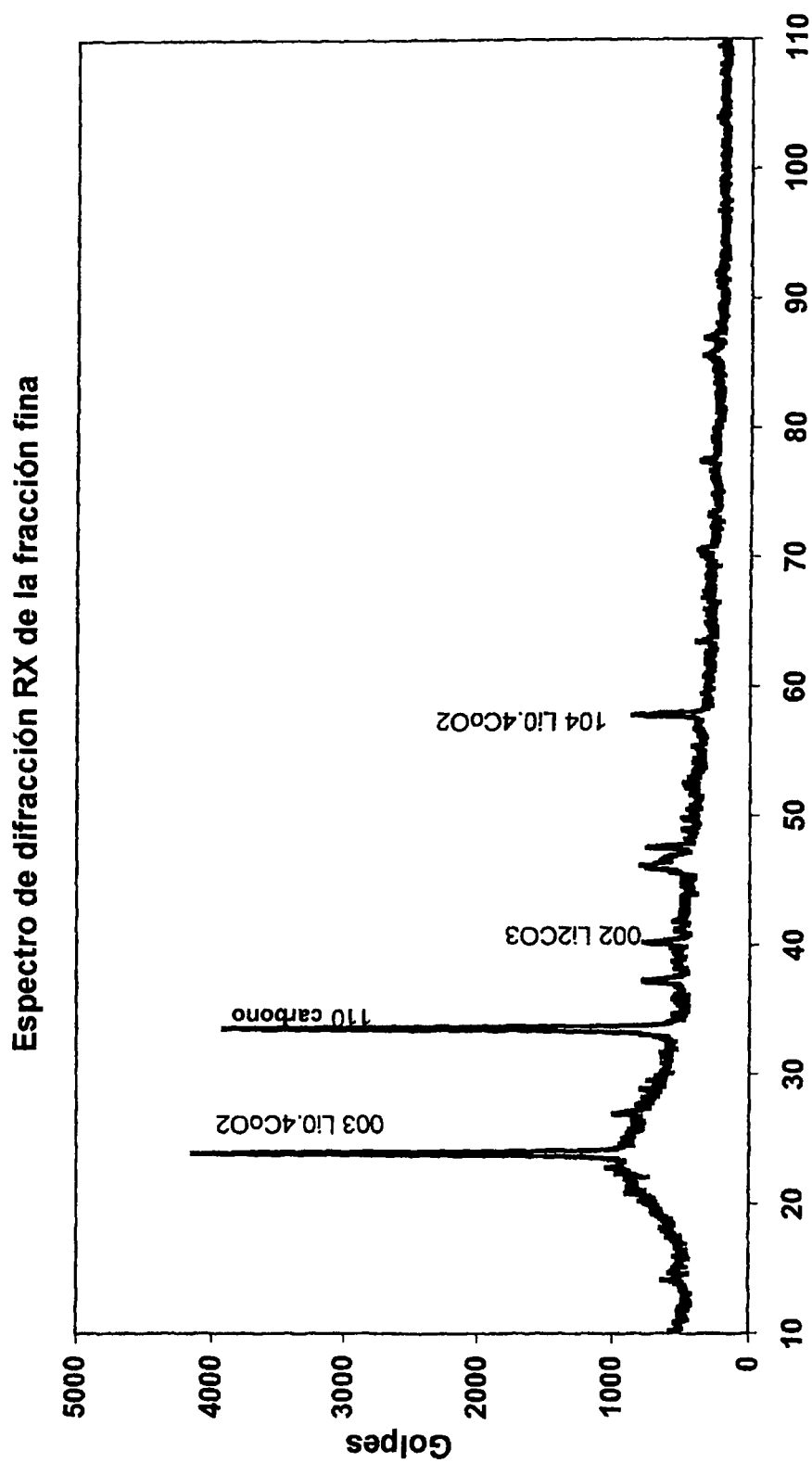


Figura 1



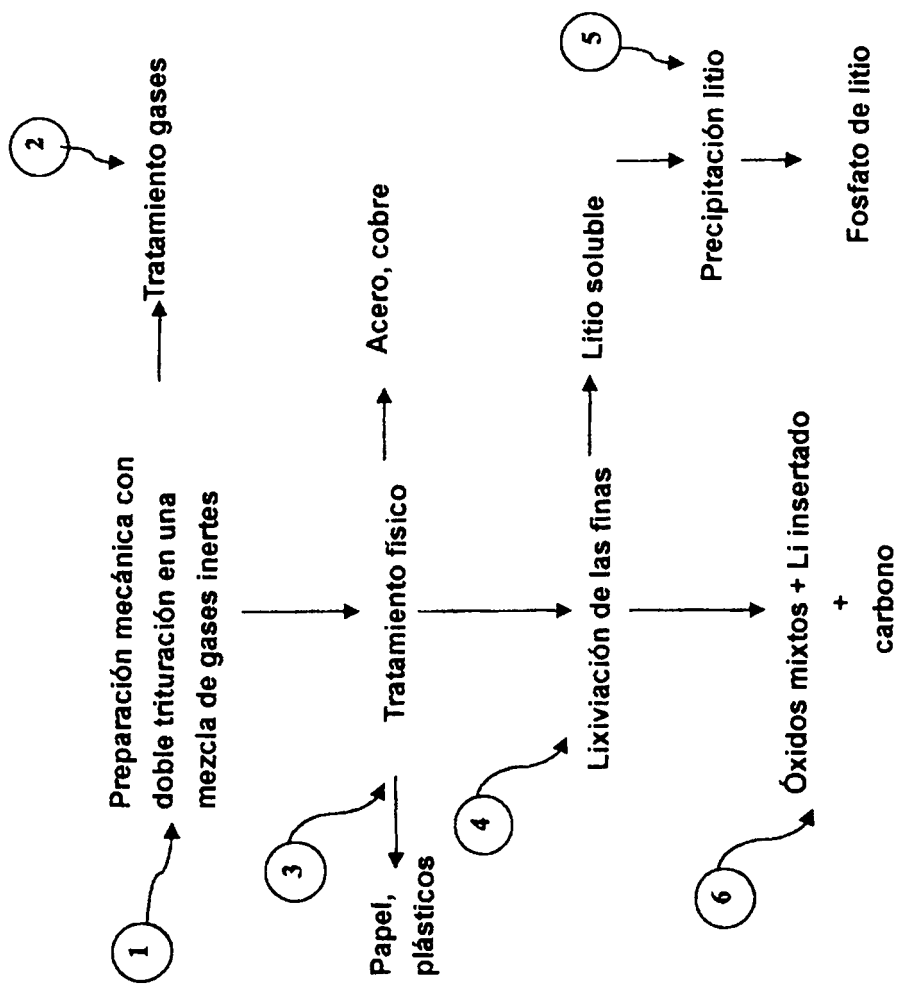
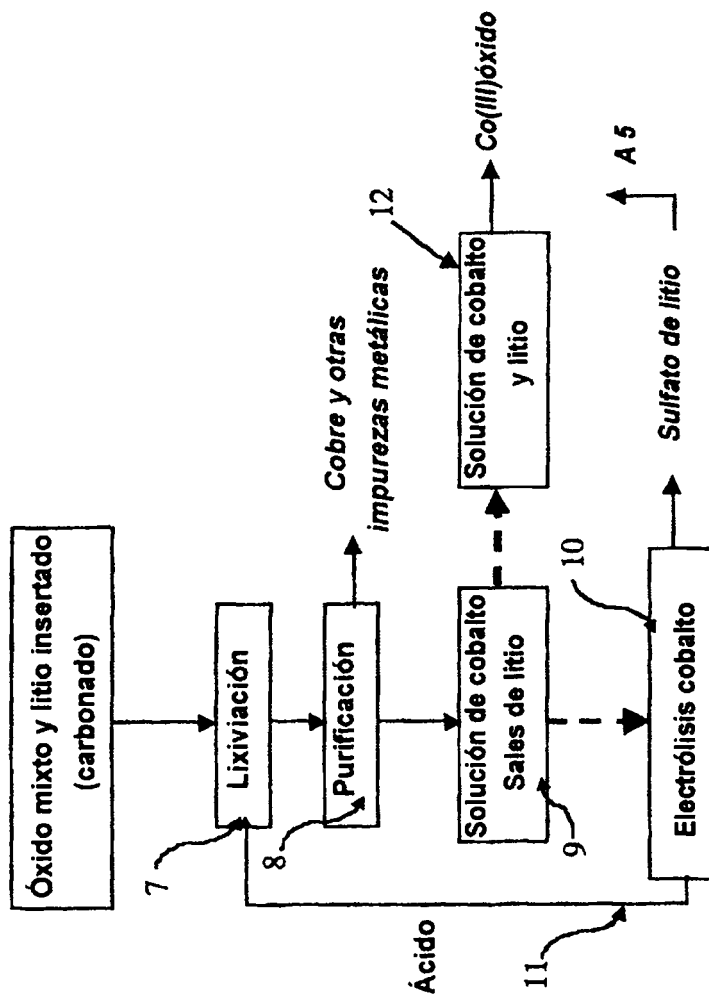


Figura 3



Cobalto, aleaciones
bimetálicas

Figura 4

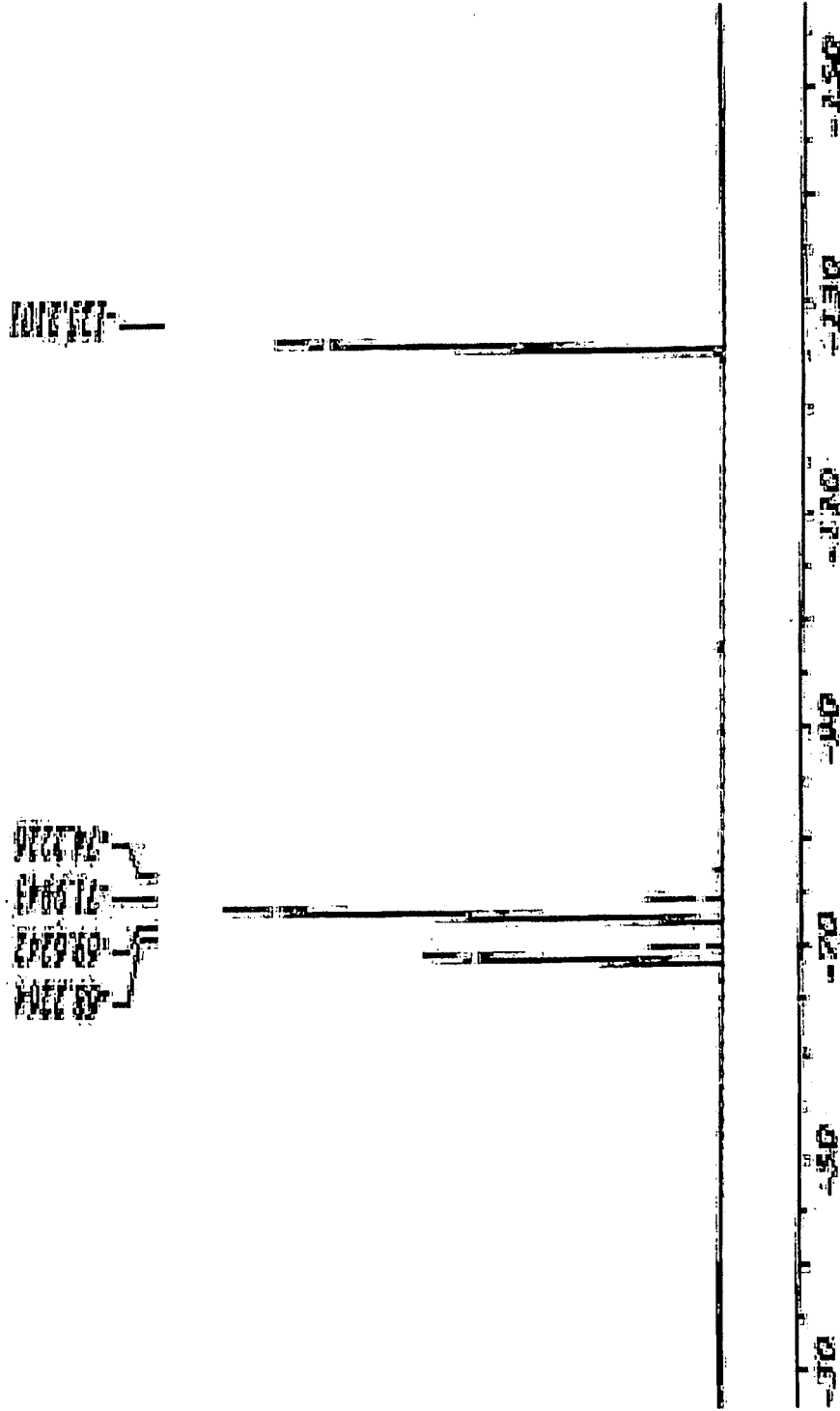


Figura 5

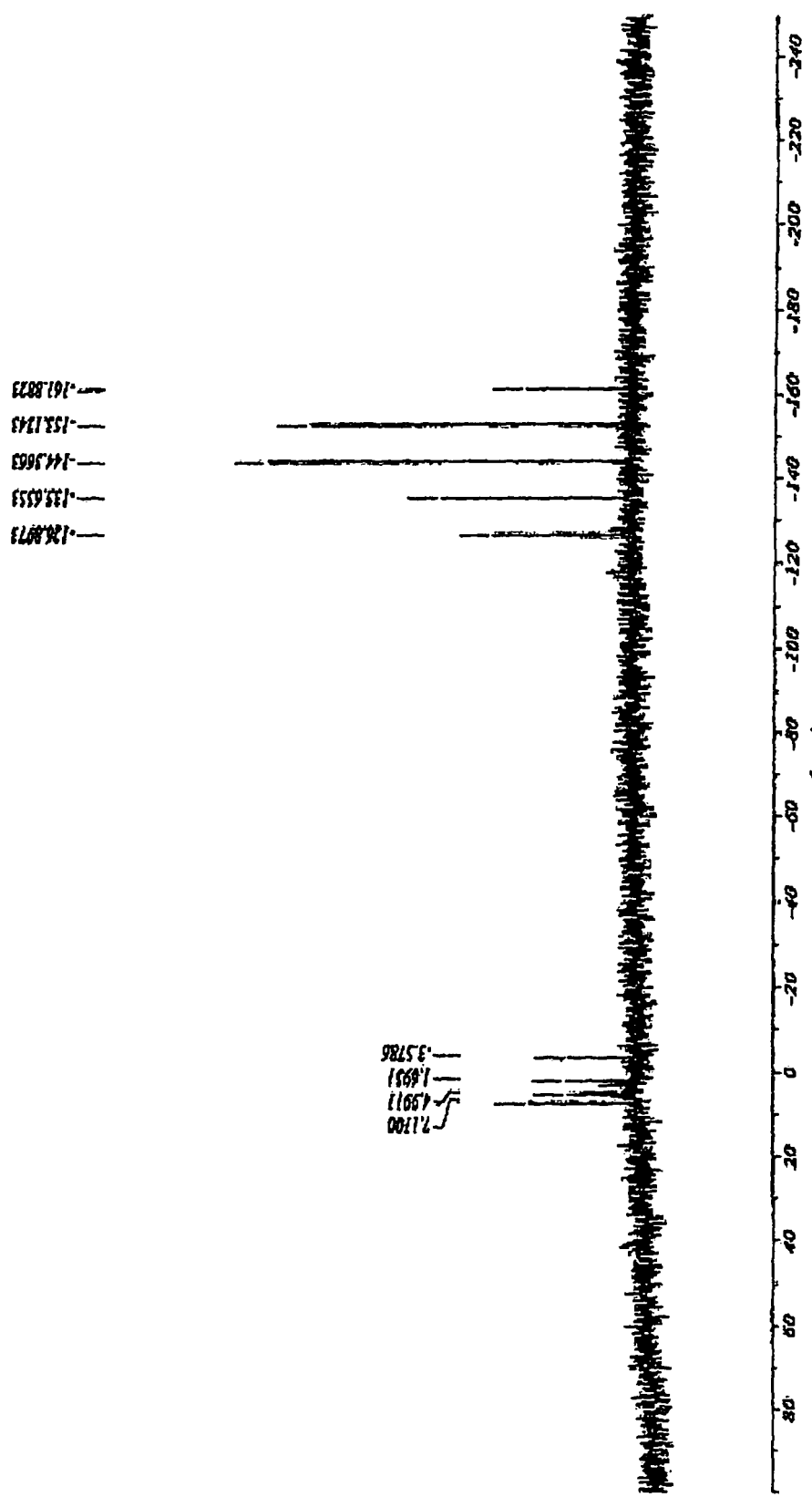


Figura 6