

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 593**

21 Número de solicitud: 202390236

51 Int. Cl.:

C01B 21/072 (2006.01)

C22B 1/02 (2006.01)

C22B 1/24 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.05.2022

30 Prioridad:

31.08.2021 CN 202111014201

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.05.2024

71 Solicitantes:

HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)

No. 508 East Jinning Road, Hi-Tech Zone

410600 Ningxiang, Changsha CN;

GUANGDONG BRUNP RECYCLING

TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%) y

HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.

(33.3%)

72 Inventor/es:

CAI, Haibing;

LIU, Wei;

LIU, Yongqi;

LI, Changdong y

GONG, Qinxue

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL NITRURO DE ALUMINIO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al campo del reciclaje de residuos de pilas de litio. Se da a conocer un método de preparación del nitruro de aluminio. El método de preparación comprende los siguientes pasos añadir una solución de hidróxido sódico a un polvo de electrodo positivo residual para que reaccione, y realizar la separación sólido-líquido para obtener una solución de aluminato sódico y un polvo de electrodo positivo; añadir ácido a la solución de aluminato sódico para que reaccione, realizar la separación sólido-líquido, y extraer una fase sólida para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio; lavado con agua y tamizado de un colector de corriente negativo, separación sólido-líquido, extracción de una fase sólida, adición de ácido nítrico para la reacción y separación sólido-líquido para obtener un material de grafito y nitrato de cobre; mezcla del precipitado de hidróxido de aluminio con el material de grafito, granulación de la mezcla, adición de nitrato de cobre para la mezcla y reacción de calcinación para obtener nitruro de aluminio y óxido de cobre. Según la presente invención, no es necesario transportar nitrógeno adicionalmente en el proceso de síntesis de nitruro de aluminio, y siempre se mantiene un estado de autosuficiencia en el proceso de reacción, de modo que la reacción es más estable, y la pureza del nitruro de aluminio generado es elevada.

ES 2 970 593 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación del nitruro de aluminio

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo del reciclaje de residuos de baterías de litio y, en particular, a un método para preparar nitruro de aluminio.

10 Antecedentes de la invención

A medida que se ha ido promoviendo la protección ecológica y medioambiental en China, cada vez surgen más energías nuevas, especialmente en la industria de las baterías de litio. Las baterías de litio se utilizan ampliamente en el campo de los vehículos de nueva energía, los productos de consumo 3C, que se refiere a una abreviatura de tres tipos de productos electrónicos: informática, comunicación y electrónica de consumo, y las baterías de almacenamiento de energía, debido a sus ventajas de alta densidad energética, alto voltaje de funcionamiento, larga vida cíclica y gran velocidad de carga-descarga. Más adelante, con el uso de las baterías de litio, un gran número de baterías serán inevitablemente desechadas, lo que hace necesario el tratamiento de estos residuos de baterías de litio. Para el proceso seco existente de tratamiento de los residuos de baterías de litio, dado que el polvo de batería reciclado contiene una gran cantidad de metales valiosos, cuesta mucho eliminar las impurezas en la fase posterior, a lo que se añade que el residuo desechado del proceso existente sólo se acumula como residuo sólido, lo que provoca contaminación medioambiental y derroche de recursos.

En la actualidad, el método de incineración y el de separación por trituración son los más utilizados para tratar los residuos de baterías de litio. En cuanto al método de incineración, tiene un alto consumo de energía, un proceso largo y una baja recuperación de metal, y en particular, el polvo de pila producido por este método tiene un alto contenido de impurezas y un alto coste de postratamiento. Y, debido a que el aluminio del colector de corriente del ánodo tiene un punto de fusión bajo, es fácil que se funda y se infiltre en el polvo de la batería durante el tratamiento térmico, lo que dificulta la separación de los metales valiosos, lo que no es propicio para la producción industrial. En cuanto al método de separación por trituración, es sencillo, pero da lugar a un entorno de producción deficiente, ya que el polvo se dispersa y el equipo es propenso a averiarse, además de que el producto, mezcla de cobre y aluminio,

tiene un alto contenido de níquel y cobalto que no puede reciclarse fácil y eficazmente, por lo que no es propicio para la producción. En la actualidad, el proceso de preparación del nitruro de aluminio consiste principalmente en realizar la reacción de nitruración sobre el amoníaco y el aluminio directamente, y realizar la pulverización y la clasificación para obtener polvo de nitruro de aluminio, o bien mezclar bien el óxido de aluminio y el carbono y realizar la reducción en un horno eléctrico a 1700°C para obtener nitruro de aluminio. En el proceso, el aluminio metálico necesita ser triturado hasta el nivel de micras, lo que es muy peligroso, y en el proceso de reacción, puede ocurrir que el tubo no haya sido sellado herméticamente al ser llenado con gas nitrógeno, dando lugar a una reacción violenta entre el polvo interno de aluminio y el aire, lo que es extremadamente inseguro y desfavorable para la producción del proceso.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos antes mencionados existentes en el arte previo. Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para preparar nitruro de aluminio, que combina métodos físicos y químicos, satisface los requisitos de producción industrial de respeto al medio ambiente, bajo consumo de energía y alta recuperación de recursos, y es seguro en el proceso, y produce nitruro de aluminio de gran pureza.

Para lograr el objetivo anterior, la presente divulgación adopta las siguientes soluciones técnicas.

Se proporciona un método para preparar nitruro de aluminio, que comprende los pasos de:

(1) añadir una solución de hidróxido sódico al polvo de electrodo positivo residual para llevar a cabo una reacción, y realizar una separación sólido-líquido para obtener una solución de metaaluminato sódico y polvo de electrodo positivo;

(2) añadir un ácido a la solución de metaaluminato de sodio para llevar a cabo una reacción, y realizar una separación sólido-líquido para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio;

(3) lavar un colector de corriente negativo con agua, tamizar y realizar la separación sólido-líquido, añadir ácido nítrico a la fase sólida resultante para realizar una reacción y realizar la separación sólido-líquido para obtener un material de grafito y nitrato de cobre; y

(4) granular tras mezclar el precipitado de hidróxido de aluminio del paso (2) con el material de grafito del paso (3), mezclarlo con el nitrato de cobre del paso (3) y calcinarlo para obtener nitruro de aluminio y óxido de cobre.

5

Preferiblemente, en el paso (1), el polvo de electrodo positivo de desecho se obtiene desmontando y triturando una batería de litio de desecho para obtener materiales triturados de colector de corriente positivo y negativo y una membrana separadora, llevando a cabo una descomposición térmica en el material triturado de colector de corriente positivo, y tamizando para obtener aluminio metálico y el polvo de electrodo positivo de desecho.

10

Además, preferiblemente, la trituración es por cizallamiento y el cribado se realiza con un tamiz de mallas de 1 a 5 cm.

15

Además, preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de 400-600°C y durante una duración de 0.5-1 h.

Además, es preferible utilizar un tamiz de 5 a 20 mallas.

20

Preferiblemente, en el paso (1), la solución de hidróxido de sodio tiene una concentración en masa de 10 a 30 g/L.

Preferiblemente, en el paso (1), la proporción líquido-sólido de la solución de hidróxido de sodio y el polvo de electrodo positivo de desecho es de 1: (1-3) L/g.

25

Preferiblemente, en el paso (1), el método comprende además llevar a cabo una lixiviación húmeda en el polvo del electrodo positivo para recuperar el metal valioso.

30

Preferentemente, en el paso (2), el ácido es uno de los siguientes: ácido clorhídrico y ácido nítrico; cuando el ácido es clorhídrico, tras la separación sólido-líquido en el paso (2), se obtiene el precipitado de hidróxido de aluminio y una solución de cloruro de sodio.

Más preferiblemente, el ácido clorhídrico tiene una fracción másica de 20 a 50%.

35

Más preferiblemente, la solución de cloruro sódico se somete a electrólisis para producir hidróxido sódico, que se devuelve a el paso (1) para su uso.

Más preferiblemente, la electrólisis de la solución de cloruro sódico se lleva a cabo a una tensión de 220 V.

- 5 Preferiblemente, en el paso (3), el lavado con agua se lleva a cabo a una relación líquido-sólido de 1: (1-2) L/g, y durante una duración de 10-30 min.

Preferiblemente, en el paso (3), el tamizado utiliza un tamiz que tiene de 5 a 10 mallas.

- 10 Preferiblemente, en el paso (3), el ácido nítrico tiene una fracción másica del 30 al 50%.

Preferiblemente, en el paso (4), la proporción amasada del hidróxido de aluminio con respecto al material de grafito es (2-3):(1-2).

- 15 Preferiblemente, en el paso (4), la proporción amasada entre el nitrato de cobre y el hidróxido de aluminio es de (1-3): 1.

Preferiblemente, en el paso (4), las partículas granuladas tienen un diámetro de partícula de 0.5 a 2.0 mm.

20

La granulación después de mezclar el hidróxido de aluminio con el material de grafito es más favorable para la reacción, ya que si los materiales mezclados se someten directamente a una reacción, los reactivos se empaquetan estrechamente, lo que da lugar a una reacción incompleta, debido a la escasa capacidad de flujo de gas y a la pequeña superficie de contacto, mientras que después de la granulación, los materiales pueden presentar una mayor voluminosidad, una mayor superficie de contacto y una mejor capacidad de flujo de gas, lo que facilita la reacción completa de los mismos.

25

Preferiblemente, en el paso (4), la calcinación se lleva a cabo en tres etapas, en las que una primera etapa de calcinación se realiza a una temperatura de 200-400°C y durante una duración de 0.5-2 h; una segunda etapa de calcinación se realiza a una temperatura de 1000-1200°C y durante una duración de 1-3 h; y una tercera etapa de calcinación se realiza a una temperatura de 1400-1600°C y durante una duración de 5-8 h.

30

- 35 Preferiblemente, en el paso (4), la calcinación comprende además la adición de un catalizador para catálisis, en el que el catalizador es un hilo de platino.

A continuación se muestra la ecuación de reacción en cada paso de la presente invención:

- 5 1. Formación de metaaluminato de sodio: $2\text{Al}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{NaOH}=2\text{NaAlO}_2+3\text{H}_2\uparrow$;
2. Formación de hidróxido de aluminio sin exceso de ácido clorhídrico:
 $\text{HCl}+\text{NaAlO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow+\text{NaCl}$;
- 10 3. Formación de nitrato de cobre: $\text{H}_2\text{NO}_3(\text{diluido})+\text{Cu}=\text{Cu}(\text{NO}_3)_2+\text{NO}\uparrow+\text{H}_2\text{O}$;
4. Electrólisis del cloruro de sodio: $2\text{NaCl}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{NaOH}+\text{H}_2\uparrow+\text{Cl}_2\uparrow(\text{electrólisis})$;
5. Descomposición térmica del nitrato de cobre: $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2=2\text{CuO}+4\text{NO}_2\uparrow+\text{O}_2\uparrow$;
- 15 6. Formación de nitrógeno: $\text{C}+\text{O}_2=\text{CO}_2(\text{combustión})$, $2\text{C}+\text{O}_2=2\text{CO}(\text{combustión insuficiente})$,
 $\text{C}+\text{CO}_2=2\text{CO}(\text{alta temperatura})$, $4\text{CO}+2\text{NO}_2=\text{N}_2+4\text{CO}_2(\text{catalizado por hilo de platino})$;
7. Formación de alúmina: $2\text{Al}(\text{OH})_3=\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{O}$ (alta temperatura);
- 20 8. Reducción del cobre: $\text{CuO}+\text{CO}=\text{Cu}+\text{CO}_2(\text{alta temperatura})$;y
9. Síntesis de nitruro de aluminio: $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{C}+\text{N}_2=2\text{AlN}+3\text{CO}$.

Esta invención se basa en el siguiente principio de procesamiento.

25 La presente invención utiliza un método que combina la física y la química para tratar una batería de litio de desecho, en el que, en primer lugar, la batería de litio de desecho se separa para obtener por separado colectores de corriente positivos y negativos y una membrana separadora que puede venderse directamente; a continuación, los colectores de corriente

30 positivos y negativos se trituran por separado para obtener materiales triturados de colector de corriente positivo y negativo; y el material triturado de colector de corriente positivo se somete a descomposición térmica y cribado para obtener aluminio metálico y polvo de electrodo positivo de desecho.

35 Se añade hidróxido de sodio al polvo residual del electrodo positivo para eliminar las impurezas. El hidróxido de sodio reacciona con el aluminio para generar una solución de

metaaluminato de sodio. Tras la filtración, se separa el polvo de electrodo positivo puro. Al filtrado se le añade sin exceso una pequeña cantidad de ácido clorhídrico diluido para llevar a cabo una reacción y producir un precipitado de hidróxido de aluminio y una solución de cloruro de sodio. Tras otra filtración, el hidróxido de aluminio separado se mezcla con el material de grafito para producir nitruro de aluminio, y la solución de cloruro de sodio se 5 electroliza para producir hidróxido de sodio, que se recicla, y aluminio metálico, que se vende directamente. El material triturado del colector de corriente negativa se lava con agua, se criba y se filtra a presión para obtener cobre metálico que se vende directamente y polvo de grafito. Al polvo de grafito se le añade ácido nítrico diluido para eliminar las impurezas y llevar a cabo una reacción para producir nitrato de cobre. Tras la filtración, se separan la solución de nitrato 10 de cobre y el material de grafito. A continuación, el material de grafito se mezcla con hidróxido de aluminio para granularlo y se introduce en un horno tubular para calcinarlo a alta temperatura con nitrato de cobre y obtener polvo de nitruro de aluminio.

15 En cuanto a el paso de síntesis a alta temperatura del nitruro de aluminio: en el paso de baja temperatura, el nitrato de cobre se descompone en óxido de cobre y dióxido de nitrógeno, parte del monóxido de carbono producido por el carbono reacciona con el dióxido de nitrógeno para generar nitrógeno, y se añade un alambre de platino como catalizador en el cuerpo del horno; en el paso de media temperatura, el hidróxido de aluminio se descompone en polvo de 20 alúmina; y en el paso de alta temperatura, el grafito, la alúmina y el nitrógeno se sintetizan en polvo de nitruro de aluminio, lo que también reduce el proceso posterior de eliminación del carbono.

La presente invención tiene los siguientes efectos ventajosos.

25 Según la presente invención, en el proceso de síntesis del nitruro de aluminio, no es necesario suministrar adicionalmente gas nitrógeno, y éste se encuentra en estado de autosuficiencia durante la reacción, con lo que la reacción es más estable y se produce nitruro de aluminio de gran pureza. Según el método de la presente invención, los electrodos positivo y negativo se 30 tratan por separado, lo que reduce la dificultad de la posterior eliminación de impurezas. Para la preparación del óxido de aluminio se utiliza un método de disolución química en lugar de la trituración física, lo que también resulta ventajoso para eliminar la impureza del polvo de electrodo positivo, ya que, por un lado, se obtiene una fuente de aluminio a partir del polvo de electrodo positivo y, por otro, se elimina el aluminio metálico como impureza del polvo de 35 electrodo positivo, lo que resulta ventajoso para la posterior lixiviación húmeda del polvo de electrodo positivo y, por tanto, es ventajoso para la eliminación de impurezas. El método de

la presente invención no genera residuos de aguas residuales en su conjunto, y su reacción es relativamente estable con un proceso de funcionamiento sencillo, y con recursos capaces de reutilizarse en la producción posterior con un alto índice de recuperación.

5 Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo del proceso del Ejemplo 1 de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

10

En lo sucesivo, el concepto de la presente invención y los efectos técnicos de la misma se describirán de forma clara y completa junto con los ejemplos para comprender plenamente los objetos, características y efectos de la presente invención. Es obvio que los ejemplos descritos son sólo una parte de los ejemplos de la presente invención, y no todos. Basándose en los ejemplos de la presente invención, otros ejemplos que pueden ser obtenidos por los expertos en la materia sin implicar ningún esfuerzo inventivo están dentro del alcance de la presente invención.

15

Ejemplo 1

20

En este ejemplo, el método para preparar nitrato de aluminio comprendía los siguientes pasos.

(1) Se desmontaron baterías de litio de un solo residuo para obtener una membrana separadora, un colector de corriente positiva y un colector de corriente negativa, por separado.

25

(2) Los colectores de corriente positivos y negativos se trituraron por separado utilizando una trituradora de tipo cizalla y un tamiz con un diámetro de malla de 1 cm durante un tiempo de trituración de 2 min para obtener un material triturado de colector de corriente positivo.

30

(3) El material triturado del colector de corriente positiva se introdujo en un horno de mufla, y se mantuvo durante 1 h mientras se controlaba la temperatura a 450°C. Finalmente, tras tamizarlo con un tamiz de 10 mallas, se obtuvo aluminio metálico y polvo de electrodo positivo. En el polvo del electrodo positivo, el contenido medido de la impureza, Al fue del 11.34%, y el Cu fue del 0.01%; y en el aluminio metálico, el Ni fue del 0.26%, y el Co del 0.12%.

35

(4) Se añadieron 300 g del polvo de electrodo positivo en 300 ml de hidróxido de sodio de 15

g/L con una proporción líquido-sólido de 1:1, se agitó a una velocidad de 300 r/min durante 20 min y se filtró. El residuo del filtro se sometió a lixiviación húmeda. Al filtrado se le añadió ácido clorhídrico con una fracción de masa del 50% sin cantidad excesiva hasta que se produjo un precipitado. La adición de ácido clorhídrico se detuvo una vez que el precipitado comenzó a disolverse. A continuación, tras la filtración, se obtuvo un precipitado de hidróxido de aluminio y una solución de cloruro de sodio. La solución de cloruro de sodio se electrolizó para producir hidróxido de sodio para su uso en el paso (1).

(5) 500 g del material de trituración del colector de corriente negativa se lavaron con agua en una proporción líquido-sólido de 1:1 a una velocidad de agitación de 200 r/min durante una duración del lavado de 5 mi. Tras el tamizado, se obtuvo cobre metálico y lodo de grafito. El lodo de grafito se filtró a presión. En el residuo del filtro, los contenidos medidos de impureza, cobre fueron del 9.82% y aluminio del 0.03%. Al residuo se le añadieron 100 ml de ácido nítrico con una fracción másica del 50%, y se agitó para realizar una reacción durante 10 min hasta que la impureza de cobre se disolvió por completo. Tras la separación por filtración-prensado, se obtuvo por separado una solución de nitrato de cobre y un material de grafito. El cobre metálico puede venderse directamente.

(6) El material de grafito del paso (5) y el precipitado de hidróxido de aluminio del paso (4) se mezclaron en una proporción de masa de 1:2, y se introdujeron en un peletizador para hacer esferas con un tamaño de 1 mm. La solución de nitrato de cobre y el hidróxido de aluminio con una relación de masas de 2: 1, y las esferas, se introdujeron respectivamente en el mismo horno tubular, junto con una pequeña cantidad de alambre de platino en el interior del horno, para someterlos a la calcinación a alta temperatura que se diseñó en tres etapas. En la primera etapa: la temperatura se controló a 200°C y se mantuvo durante 1 h. En la segunda etapa, la temperatura se controló a 1000°C y se mantuvo durante 2 h. En la tercera etapa, la temperatura se controló a 1400°C y se mantuvo durante 6h. Finalmente, se obtuvieron polvo de nitrato de aluminio y óxido de cobre.

Tras los pasos mencionados, se obtuvieron la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el polvo de electrodo positivo y el polvo de nitrato de aluminio, en los que la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el óxido de cobre y el nitrato de aluminio se vendieron directamente, y el polvo de electrodo positivo puede someterse a lixiviación húmeda.

Ejemplo 2

En este ejemplo, el método para preparar nitruro de aluminio comprendía los siguientes pasos.

(1) Las baterías de litio usadas se desmontaron para obtener una membrana separadora, un
5 colector de corriente positiva y un colector de corriente negativa, por separado.

(2) Los colectores de corriente positiva y negativa se trituraron por separado utilizando una
trituradora de tipo cizalla y un tamiz con un diámetro de malla de 1 cm durante un tiempo de
trituración de 2 min.

(3) El material triturado del colector de corriente positiva se introdujo en un horno de mufla y
se mantuvo durante 1 h mientras se controlaba la temperatura a 450°C. Finalmente, tras
tamizarlo con un tamiz de 10 mallas, se obtuvo aluminio metálico y polvo de electrodo positivo.
En el polvo del electrodo positivo, el contenido medido de la impureza, el Al fue del 11.34%, y
15 el Cu del 0.01%; y en el aluminio metálico, el Ni fue del 0.26%, y el Co del 0.12%.

(4) Se añadieron 250 g del polvo de electrodo positivo en 200 ml de hidróxido de sodio de 10
g/L siendo la proporción líquido-sólido 1: 1.2, se agitó a una velocidad de 300 r/min durante
20 min y se filtró. El residuo del filtro se sometió a lixiviación húmeda. Al filtrado se le añadió
ácido clorhídrico con una fracción de masa del 40% sin cantidad excesiva hasta que se
produjo un precipitado. La adición de ácido clorhídrico se detuvo una vez que el precipitado
comenzó a disolverse. A continuación, tras la filtración, se obtuvo un precipitado de hidróxido
de aluminio y una solución de cloruro de sodio. La solución de cloruro de sodio se electrolizó
para producir hidróxido de sodio para su uso en el paso (1).

(5) 800 g del material de trituración del colector de corriente negativa se lavaron con agua con
una relación líquido-sólido de 1: 1 a una velocidad de agitación de 200 r/min durante un lavado
de 5 min. Tras el tamizado, se obtuvieron lodos de cobre metálico y grafito. El lodo de grafito
se filtró a presión. En el residuo del filtro, el contenido medido de impureza, el cobre era del
30 9.18% y el aluminio del 0.02%. Al residuo se le añadieron 150 ml de ácido nítrico con una
fracción másica del 40%, y se agitó para realizar una reacción durante 10 min hasta que la
impureza de cobre se disolvió por completo. Tras la separación por filtración-prensado, se
obtuvo por separado una solución de nitrato de cobre y un material de grafito. El cobre
metálico puede venderse directamente.

(6) El material de grafito del paso (5) y el precipitado de hidróxido de aluminio del paso (4) se

mezclaron en una proporción de masa de 1: 2, y se introdujo en un peletizador para hacer esferas con un tamaño de 1 mm. La solución de nitrato de cobre y el hidróxido de aluminio con una proporción de masa de 3: 1, y las esferas, se introdujeron respectivamente en el mismo horno tubular, junto con una pequeña cantidad de alambre de platino en el interior del
 5 horno, para someterlos a la calcinación a alta temperatura que se diseñó en tres etapas. En la primera etapa: la temperatura se controló a 200°C y se mantuvo durante 1 h. En la segunda etapa, la temperatura se controló a 1000°C y se mantuvo durante 2 h. En la tercera etapa, la temperatura se controló a 1400°C y se mantuvo durante 6 h. Finalmente, se obtuvieron polvo de nitrato de aluminio y óxido de cobre.

10

Tras los pasos mencionados, se obtuvieron la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el polvo de electrodo positivo y el polvo de nitrato de aluminio, en los que la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el óxido de cobre y el nitrato de aluminio se vendieron directamente, y el polvo de electrodo positivo puede someterse a
 15 lixiviación húmeda.

Ejemplo 3

En este ejemplo, el método para preparar nitrato de aluminio comprendía las siguientes
 20 etapas:

(1) Las baterías de litio usadas se desmontaron para obtener una membrana separadora, un colector de corriente positiva y un colector de corriente negativa, por separado.

25 (2) Los colectores de corriente positiva y negativa se trituraron por separado utilizando una trituradora de tipo cizalla y un tamiz con un diámetro de malla de 1 cm durante un tiempo de trituración de 2 min.

30 (3) El material triturado del colector de corriente positiva se introdujo en un horno de mufla y se mantuvo durante 1 h mientras se controlaba la temperatura a 450°C. Finalmente, tras tamizarlo con un tamiz de 10 mallas, se obtuvo aluminio metálico y polvo de electrodo positivo. En el polvo del electrodo positivo, el contenido medido de la impureza, el Al fue del 11.34%, y el Cu del 0.01%; y en el aluminio metálico, el Ni fue del 0.26%, y el Co del 0.12%.

35 (4) Se añadieron 500 g del polvo de electrodo positivo en 300 ml de hidróxido de sodio de 20 g/L siendo la proporción líquido-sólido 1: 1.7, se agitó a una velocidad de 300 r/min durante

20 min y se filtró. El residuo del filtro se sometió a lixiviación húmeda. Al filtrado se le añadió ácido clorhídrico con una fracción de masa del 50% sin cantidad excesiva hasta que se produjo un precipitado. La adición de ácido clorhídrico se detuvo una vez que el precipitado comenzó a disolverse. A continuación, tras la filtración, se obtuvo un precipitado de hidróxido de aluminio y una solución de cloruro de sodio. La solución de cloruro de sodio se electrolizó para producir hidróxido de sodio para su uso en el paso (1).

(5) 1000 g del material de trituración del colector de corriente negativa se lavaron con agua con una relación líquido-sólido de 1: 1 a una velocidad de agitación de 200 r/min durante un lavado de 5 min. Tras el tamizado, se obtuvieron lodos de cobre metálico y grafito. El lodo de grafito se filtró a presión. En el residuo del filtro, el contenido medido de impureza, el cobre era del 10.08% y el aluminio del 0.04%. Al residuo se le añadieron 200 ml de ácido nítrico con una fracción másica del 40%, y se agitó para realizar una reacción durante 10 min hasta que la impureza de cobre se disolvió por completo. Tras la separación por filtración-prensado, se obtuvo por separado una solución de nitrato de cobre y un material de grafito. El cobre metálico puede venderse directamente.

(6) El material de grafito del paso (5) y el precipitado de hidróxido de aluminio del paso (4) se mezclaron en una proporción de masa de 1: 1, y se introdujeron en un granulador para hacer esferas con un tamaño de 1 mm. La solución de nitrato de cobre y el hidróxido de aluminio con una relación de masas de 2: 1, y las esferas, se introdujeron respectivamente en el mismo horno tubular, junto con una pequeña cantidad de alambre de platino en el interior del horno, para someterlos a la calcinación a alta temperatura que se diseñó en tres etapas. En la primera etapa: la temperatura se controló a 200°C y se mantuvo durante 1 h. En la segunda etapa, la temperatura se controló a 1200°C y se mantuvo durante 2 h. En la tercera etapa, la temperatura se controló a 1600°C y se mantuvo durante 6 h. Finalmente, el producto resultante se sacó y se descarbonizó bajo circulación de aire a 500°C durante 1 h, para obtener polvo de nitruro de aluminio.

Tras los pasos mencionados, se obtuvieron la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el polvo de electrodo positivo y el polvo de nitruro de aluminio, en los que la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el óxido de cobre y el nitruro de aluminio se vendieron directamente, y el polvo de electrodo positivo puede someterse a lixiviación húmeda.

Ejemplo comparativo 1

En el ejemplo comparativo, el método para preparar el polvo de nitruro de aluminio comprendía los siguientes pasos:

- 5 (1) Las baterías de litio usadas se desmontaron para obtener una membrana separadora, un colector de corriente positiva y un colector de corriente negativa, por separado.
- (2) Los colectores de corriente positiva y negativa se trituraron por separado utilizando una trituradora de tipo cizalla y un tamiz con un diámetro de malla de 1 cm durante un tiempo de
10 trituración de 2 min.
- (3) El material triturado del colector de corriente positiva se introdujo en un horno de mufla y se mantuvo durante 1 h mientras se controlaba la temperatura a 450°C. Finalmente, tras tamizarlo con un tamiz de 10 mallas, se obtuvo aluminio metálico y polvo de electrodo positivo.
15 En el polvo del electrodo positivo, el contenido medido de la impureza, el Al fue del 11.34%, y el Cu del 0.01%; y en el aluminio metálico, el Ni fue del 0.26%, y el Co del 0.12%.
- (4) Se añadieron 250g del polvo de electrodo positivo en 200 ml de hidróxido de sodio de 10 g/L siendo la proporción líquido-sólido 1: 1.2, se agitó a una velocidad de 300 r/min durante
20 20 min y se filtró. El residuo del filtro se sometió a lixiviación húmeda. Al filtrado se le añadió ácido clorhídrico con una fracción de masa del 40% sin cantidad excesiva hasta que se produjo un precipitado. La adición de ácido clorhídrico se detuvo una vez que el precipitado comenzó a disolverse. A continuación, tras la filtración, se obtuvo un precipitado de hidróxido de aluminio y una solución de cloruro de sodio. La solución de cloruro sódico se electrolizó
25 para producir hidróxido sódico para en la parte delantera.
- (5) 800 g del material de trituración del colector de corriente negativa se lavaron con agua con una relación líquido-sólido de 1: 1 a una velocidad de agitación de 200 r/min durante un lavado de 5 min. Tras el tamizado, se obtuvieron lodos de cobre metálico y grafito. El lodo de grafito
30 se filtró a presión. En el residuo del filtro, el contenido medido de impureza, el cobre era del 9.18% y el aluminio del 0.02%. Al residuo se le añadieron 100 ml de ácido nítrico con una fracción másica del 40%, y se agitó para realizar una reacción durante 10 min hasta que la impureza de cobre se disolvió por completo. Tras la separación por filtración-prensado, se obtuvo por separado una solución de nitrato de cobre y un material de grafito. El cobre
35 metálico puede venderse directamente.

(6) El material de grafito del paso (5) y el precipitado de hidróxido de aluminio del paso (4) se mezclaron en una proporción de masa de 1: 2, y se introdujeron en un granulador para hacer esferas con un tamaño de 1 mm. Las esferas se introdujeron en un horno tubular lleno de nitrógeno suficiente, para someterlas a la calcinación a alta temperatura que se diseñó en tres etapas. En la primera etapa: la temperatura se controló a 200°C y se mantuvo durante 1 h. En la segunda etapa, la temperatura se controló a 1000°C y se mantuvo durante 2 h. En la tercera etapa, la temperatura se controló a 1400°C y se mantuvo durante 6 h. Finalmente, se obtuvo polvo de nitruro de aluminio.

Tras los pasos mencionados, se obtuvieron la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico, el polvo de electrodo positivo y el polvo de nitruro de aluminio, en los que la membrana separadora, el cobre metálico, el aluminio metálico y el nitruro de aluminio se vendieron directamente, y el polvo de electrodo positivo puede someterse a lixiviación húmeda. Pero, el nitrato de cobre requiere un tratamiento de transformación adicional.

Resultados de la prueba de contenido de elementos

El contenido de elementos clave en los productos de nitruro de aluminio preparados en cada uno de los ejemplos y en el ejemplo comparativo de la presente invención se midió mediante ICP (Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente), y los resultados se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1 Contenido elemental en los productos de nitruro de aluminio preparados en los ejemplos y en el ejemplo comparativo

Contenido	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1
Elemento				
AlN	99.2	99.5	98.8	72.5
C	0.02	0.01	0.16	0.01
O	0.12	0.21	0.68	0.45
Cu	0.01	0.02	0.05	0.01
Na	0.13	0.25	0.24	0.44

De los datos de la tabla se desprende que este proceso puede producir un producto de gran pureza y bajo contenido en impurezas, y que tiene una gran viabilidad. En el ejemplo comparativo, la proporción de materias primas seguía viéndose afectada por el gas nitrógeno; el carbono se había quemado por completo en la fase inicial, lo que dio lugar a la reacción del

nitrógeno y la alúmina en la fase posterior; la reacción era incompleta, lo que provocaba un alto contenido de impurezas, y el nitrato de cobre restante en el proceso requería un tratamiento de transformación adicional.

5 Tabla 2 Contenido en componentes del óxido de cobre

Contenido	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1
Elemento				
Cu	96.1	95.8	95.4	35.1
C	0.01	0.01	0.01	15.85
Al	0.05	0.06	0.12	0.01
N	0.25	0.32	0.42	0.01
Na	0.02	0.03	0.12	0.01

De la tabla 2 se desprende que calentar el nitrato de cobre para obtener óxido de cobre y reducirlo después a cobre metálico es muy factible, y el producto tiene una buena pureza, un alto valor de venta y una gran capacidad de reciclaje. En el ejemplo comparativo, la solución de nitrato de cobre no fue tratada, por lo que la sustancia tenía un alto contenido de impurezas y un bajo valor de venta directa si se vendía tal cual. Necesita un procesamiento adicional, y es tóxico y nocivo y explosivo, lo que es fácil que cause un peligro oculto particular si no se procesa a tiempo.

Aunque los ejemplos de la presente invención se han descrito en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, la presente invención no se limita a los ejemplos descritos anteriormente, y se pueden realizar diversos cambios dentro del ámbito de conocimientos de un experto en la materia sin apartarse del espíritu de la presente invención. Además, los ejemplos de la presente invención y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí sin entrar en conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar nitruro de aluminio, caracterizado porque comprende las etapas de:

5

(1) añadir una solución de hidróxido sódico a los residuos de polvo de electrodo positivo para llevar a cabo una reacción, y realizar una separación sólido-líquido para obtener una solución de metaaluminato sódico y polvo de electrodo positivo;

10 (2) añadir un ácido a la solución de metaaluminato de sodio para llevar a cabo una reacción, y realizar una separación sólido-líquido para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio;

(3) lavar un colector de corriente negativo con agua, tamizar y realizar la separación sólido-líquido, añadir ácido nítrico a la fase sólida resultante para realizar una reacción y realizar la separación sólido-líquido para obtener un material de grafito y nitrato de cobre; y

15

(4) granular tras mezclar el precipitado de hidróxido de aluminio del paso (2) con el material de grafito del paso (3), mezclarlo con el nitrato de cobre del paso (3) y calcinarlo para obtener nitruro de aluminio y óxido de cobre.

20

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (1), el polvo de electrodo positivo de desecho se obtiene desmontando y triturando una batería de litio de desecho para obtener materiales triturados de colector de corriente positivo y negativo y una membrana separadora, y llevando a cabo una descomposición térmica en el material triturado de colector de corriente positivo, y tamizando para obtener aluminio metálico y el polvo de electrodo positivo de desecho.

25

3. El método de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de 400 a 600°C y durante una duración de 0.5 a 1 h.

30

4. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (1), una relación líquido-sólido de la solución de hidróxido de sodio y el polvo de electrodo positivo de desecho es 1: (1-3) L/g.

35

5. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (2), el

ácido es uno de los siguientes: ácido clorhídrico y ácido nítrico;

y cuando el ácido es ácido clorhídrico, tras la separación sólido-líquido del paso (2), se obtiene el precipitado de hidróxido de aluminio y una solución de cloruro de sodio.

5

6. El método de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la solución de cloruro sódico se somete a electrólisis para producir hidróxido sódico, que se devuelve a el paso (1) para su uso.

10

7. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (3), el ácido nítrico tiene una fracción en masa del 30 al 50%.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (4), la proporción amasada del nitrato de cobre con respecto al hidróxido de aluminio es (1-3): 1.

15

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (4), la calcinación se lleva a cabo en tres etapas, en las que una primera etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 200-400°C y durante una duración de 0.5-2 h; una segunda etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 1000-1200°C y durante una duración de 1-3 h; y una tercera etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 1400-1600°C y durante una duración de 5-8 h.

20

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (4), la calcinación comprende además la adición de un catalizador, que es un alambre de platino, para la catálisis.

25

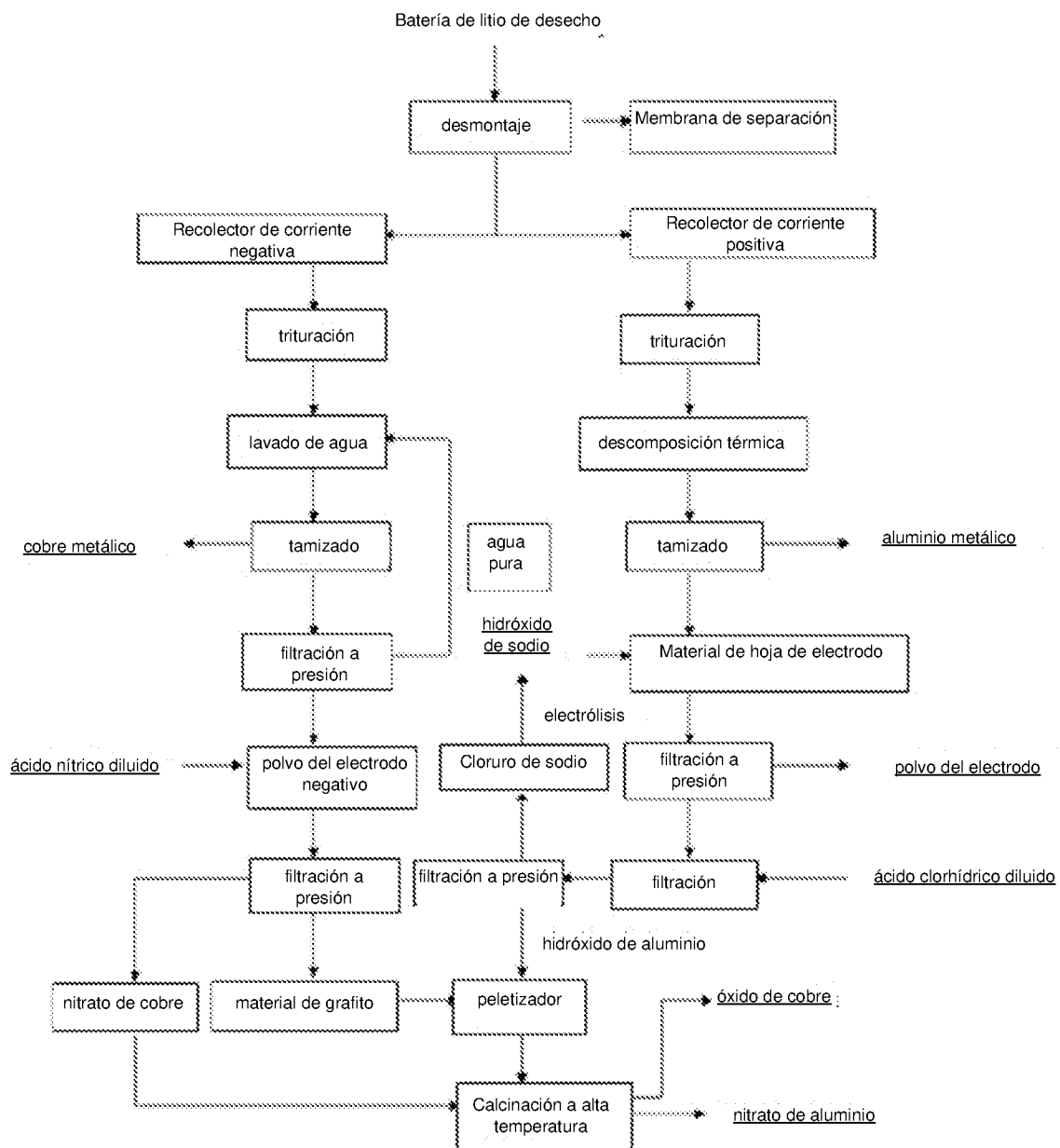


FIGURA 1