

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 962 916**

21 Número de solicitud: 202390049

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)**H01M 10/54** (2006.01)**H01M 10/0525** (2010.01)**B09B 3/70** (2012.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

30.12.2021

30 Prioridad:

24.06.2021 CN 202110706875

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.03.2024

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MANRESA MEDINA, José Manuel54 Título: **MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE FOSFATO DE HIERRO - LITIO MEDIANTE EL
RECICLADO DE BATERÍAS USADAS**

57 Resumen:

Se proporciona un método para preparar fosfato de hierro - litio mediante el reciclado de baterías de desecho. En primer lugar, se pretratan los residuos de baterías de energía de fosfato de hierro - litio para obtener residuos de fosfato de hierro - litio puro; a continuación, se complementa cada elemento según una proporción; y se prepara un producto de fosfato de hierro - litio mediante pirólisis por pulverización. Las gotitas de fosfato de hierro - litio pulverizadas mediante pirólisis por pulverización tienen una gran esfericidad y una distribución uniforme del tamaño de las partículas. Tras la reacción a alta temperatura, se obtiene fosfato de hierro - litio esferoidal. La esferoidización del fosfato de hierro - litio es beneficiosa para aumentar la superficie específica del material e incrementar su energía específica volumétrica. Al eliminar las impurezas, el calor residual del fosfato de hierro - litio de alta temperatura producido por pulverización se utiliza para atomizar agua pura a fin de eliminar las impurezas por pulverización, de modo que el agua pura atomizada se evapora instantáneamente, eliminando impurezas como el cloruro de hidrógeno en las partículas de fosfato de hierro - litio. El material catódico de fosfato de hierro - litio preparado tiene casi la misma capacidad y rendimiento de carga-descarga que el primer material catódico de fosfato de hierro - litio sintetizado.

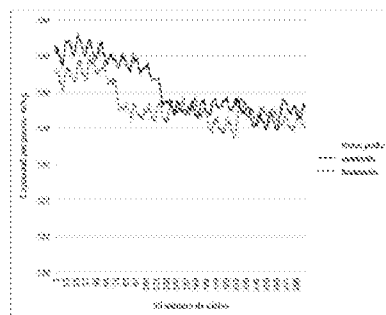


FIG. 1

ES 2 962 916 A2

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado de baterías usadas

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al campo técnico del nuevo material energético de las baterías de iones de litio y, más concretamente, a un método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y la utilización de baterías de desecho.

10

ANTECEDENTES

La batería de litio hierro fosfato tiene un alto nivel de seguridad, puede cargarse rápidamente y el número de ciclos puede alcanzar las 2.000 veces, tiene un buen rendimiento de seguridad y se ha convertido gradualmente en una nueva opción para la batería de los vehículos eléctricos. Con el aumento de la cuota de mercado y el volumen de residuos de las baterías de litio hierro fosfato, la utilización del reciclaje de litio hierro fosfato en los residuos de baterías de litio hierro fosfato también se convierte en uno de los contenidos clave del reciclaje de baterías.

15

20

Entre las distintas baterías de litio, sólo el material del electrodo positivo de la batería de litio hierro fosfato no contiene metales preciosos, sino que está compuesto principalmente de aluminio, litio, hierro, fósforo y carbono. Por ello, las empresas no son muy entusiastas en cuanto a la utilización del fosfato de hierro - litio para el reciclaje, y existen relativamente pocos estudios sobre el reciclaje de las baterías de fosfato de hierro - litio.

25

En la actualidad, los métodos para reciclar el material del electrodo positivo de fosfato de hierro - litio son principalmente la regeneración a alta temperatura y el reciclado húmedo. El proceso de regeneración a alta temperatura tiene un alto consumo de energía y tiene requisitos estrictos para el pretratamiento de los materiales de desecho. Se requiere una estricta eliminación de impurezas para evitar impurezas residuales. En comparación con el primer material de electrodo positivo sintetizado de la batería de litio hierro fosfato, el litio hierro fosfato regenerado muestra una disminución significativa de la capacitancia y del rendimiento de carga-descarga.

30

35

La tecnología de reciclado húmedo es relativamente madura, tiene requisitos relativamente bajos en cuanto al pretratamiento de las baterías usadas, puede lograr una alta tasa de recuperación de metal, obteniendo así un material precursor de alta pureza. El método actual de reciclado húmedo utiliza principalmente fosfato de hierro crudo y líquido de lixiviación que contiene litio como productos a reciclar, comprendiendo una solución ácida para preparar una solución salina soluble y añadiendo álcali para preparar sal de fosfato de hierro y una solución de litio. En la preparación de la sal de fosfato de hierro, el pH suele ajustarse añadiendo hidróxido de sodio. Por un lado, se introduce una gran cantidad de impurezas catiónicas de iones Na, lo que provoca una disminución de la pureza del carbonato de litio posterior; por otro lado, dado que la sal de fosfato es difícil de lavar debido a la alta viscosidad, tanto el proceso de disolución ácida como el proceso de adición de álcali introducirán una gran cantidad de impurezas de cationes metálicos, lo que aumenta aún más la dificultad del lavado del fosfato. Para reducir el contenido de impurezas, la preparación de sal de fosfato de hierro de mayor pureza consumirá inevitablemente una gran cantidad de agua, formando así una gran cantidad de aguas residuales químicas difíciles de tratar.

Por lo tanto, se necesita un nuevo método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclaje y la utilización de baterías usadas para resolver los problemas anteriores.

RESUMEN

La presente invención pretende al menos resolver uno de los problemas técnicos existentes en la tecnología actual. Para ello, la presente invención propone un método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y la utilización de baterías usadas.

El método re-sintetiza el material de electrodo positivo preparado de fosfato de hierro - litio mediante pirólisis por pulverización después de procesar el material de electrodo positivo de las baterías de energía de fosfato de hierro - litio de desecho. La capacitancia y el rendimiento de carga-descarga del material de electrodo positivo de fosfato de hierro - litio preparado por el método son casi los mismos que los del primer material de electrodo positivo de fosfato de hierro - litio sintetizado.

Según un aspecto de la presente invención, se divulga un método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y utilización de baterías de desecho, que comprende las etapas de:

pretratamiento de un residuo de batería de fosfato de hierro - litio para obtener polvo de

fosfato de hierro - litio, adición de líquido alcalino al polvo de fosfato de hierro - litio y filtrado para obtener un residuo filtrante;

añadir una fuente de hierro, una fuente de litio o una fuente de fósforo al residuo del filtro,
5 y realizar una molienda por bolas para obtener un producto molido por bolas;

preparar una solución de fuente de carbono, y añadir un tensioactivo a la solución de fuente de carbono para obtener una solución mezclada;

10 mezclar el producto molido por bolas y la solución mezclada, realizar una pirólisis por pulverización para obtener un polvo de alta temperatura, pulverizar agua atomizada al polvo de alta temperatura para eliminar las impurezas y, a continuación, calcinar para obtener un producto final de fosfato de hierro - litio.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, el proceso de preprocesamiento es el siguiente: descarga sucesiva, desmontaje y cribado de la batería de residuos de fosfato de hierro - litio para obtener una lámina de electrodo positivo, trituración de la lámina de electrodo positivo y cribado por vibración de la lámina de electrodo positivo triturada, siendo el compost de tamaño inferior el polvo de fosfato de hierro - litio.

20 En algunas realizaciones de la presente invención, la fuente de hierro es una o más de las siguientes: oxalato de hierro(II), oxalato ferroso, óxido férrico, fosfato férrico, cloruro férrico, cloruro ferroso o nitrato férrico.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, la fuente de litio es una o más de carbonato de litio, hidróxido de litio o dihidrógeno fosfato de litio.

En algunas realizaciones de la presente invención, la fuente de fósforo es una o más de hidrogenofosfato de amonio, ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de amonio o fosfato de hierro.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, la proporción molar de litio, hierro y fósforo en el producto molido es de (1-1,05):(0,95-1):1.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, la fuente de carbono es una o más de sacarosa, almidón o glucosa.

En algunas realizaciones de la presente invención, una proporción de masa de la solución de fuente de carbono con respecto al producto molido con bolas es de (1-8):1.

5 En algunas realizaciones de la presente invención, el tensioactivo es uno o más de estearato, alquilglucósido, glicérido de ácido graso o polisorbato.

En algunas realizaciones de la presente invención, el tensioactivo es del 0,1-3,0% de la masa total de la solución mezclada.

10 En algunas realizaciones de la presente invención, la presión de la pirólisis por pulverización es de 0,3-0,8MPa y la temperatura es de 500-750°C.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, la temperatura de la calcinación es de 500-700°C con una velocidad de calentamiento de 1-5°C/min y la duración de la calcinación es de 2-10 h.

Según una realización preferida de la presente invención, tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

20 1. La presente invención pretrata en primer lugar los residuos de la batería eléctrica de fosfato de hierro - litio para obtener un residuo de fosfato de hierro - litio puro y, a continuación, complementa la proporción de diversos elementos para preparar un producto de fosfato de hierro - litio mediante pirólisis por pulverización. Las gotitas de fosfato de hierro - litio pulverizadas mediante pirólisis por pulverización tienen una alta esfericidad y una distribución
25 uniforme del tamaño de las partículas. Tras la reacción a alta temperatura, se obtiene fosfato de hierro - litio de aspecto esférico. La esferoidización del fosfato de hierro - litio favorece el aumento de la superficie específica del material y de su energía específica volumétrica.

30 2. Durante la reacción de pulverización en la presente invención, la gota de pulverización esférica contiene sólidos de fosfato de hierro - litio, evitando así la presencia de partículas huecas; mediante la adición de tensioactivos, la viscosidad y la tensión superficial del líquido de pulverización pueden ajustarse aún más, lo que favorece la reacción de pirólisis por pulverización y evita que las partículas se peguen entre sí.

35 3. Al eliminar las impurezas, la presente invención utiliza el calor residual del fosfato de hierro - litio de alta temperatura producido por pulverización para eliminar las impurezas mediante

atomización y pulverización de agua pura, de modo que el agua pura atomizada se evapora instantáneamente, eliminando así impurezas como el cloruro de hidrógeno en las partículas de fosfato de hierro - litio.

- 5 4. Todo el proceso de la presente invención reutiliza los residuos de la batería de energía de litio hierro fosfato, convierte los residuos en riquezas, protege el medio ambiente, reduce el coste, tiene operaciones fáciles, y puede ser ampliamente aplicado en la producción de litio hierro fosfato.

10 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La presente invención se explica con más detalle en combinación con los dibujos y las realizaciones. En los cuales:

- 15 La Fig. 1 es un diagrama comparativo de la capacidad específica y el rendimiento de reciclado entre el primer producto de fosfato de hierro - litio sintetizado y el producto final de fosfato de hierro - litio preparado mediante la realización 1.

20 **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

- 20 El concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la misma se describirán a continuación de forma clara y completa en combinación con las realizaciones, con el fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, las realizaciones descritas son sólo una parte de las
- 25 realizaciones de la presente invención y no todas las realizaciones. Basándose en las realizaciones de la presente invención, otras realizaciones obtenidas por los expertos en la materia sin ningún esfuerzo inventivo pertenecen al ámbito de protección de la presente invención.

30 **Realización 1**

Método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y aprovechamiento de baterías usadas, que comprende las etapas de:

- 35 S1: descarga, desmontaje y cribado sucesivos de la batería de residuos de fosfato de hierro - litio para obtener una lámina de electrodo positivo, trituración de la lámina de electrodo

positivo y cribado por vibración de la lámina de electrodo positivo triturada, eliminación del papel de aluminio de la capa superior para obtener polvo de fosfato de hierro - litio, adición de líquido alcalino al polvo de fosfato de hierro - litio, eliminación del aluminio residual, filtrado para obtener un residuo de filtrado;

5

S2: adición de una fuente de hierro, una fuente de litio o una fuente de fósforo al residuo de filtrado en S1, ajustando una relación molar de litio, hierro y fósforo para que sea 1,05:1:1, y realizando a continuación una molienda por bolas de alta energía para obtener un producto molido por bolas;

10

S3: preparar una solución de sacarosa, y añadir alquilglucósido a la solución de sacarosa para obtener una solución mixta, siendo el alquilglucósido el 2,0% de una masa total de la solución mixta;

15

S4: añadir la solución mezclada y el producto molido a bolas a un dispositivo de pirólisis por pulverización con una proporción de masa de 4:1 para la pirólisis por pulverización, ajustar una presión de pulverización del dispositivo de pirólisis por pulverización a 08MPa y una temperatura de 750°C para obtener el polvo de alta temperatura, eluyendo el gas producido por la pirólisis por pulverización para obtener una solución ácida, pulverizando agua atomizada sobre el polvo de alta temperatura mediante un dispositivo de pulverización de agua nebulizada para eliminar las impurezas, mezclando el fosfato de hierro - litio de alta temperatura con agua pura atomizada, la vaporización rápida de agua pura elimina las impurezas en la partícula de fosfato de hierro - litio, finalmente se eleva la temperatura a 500°C a una velocidad de 1°C/min, y se mantiene la temperatura durante 2 h para obtener un producto final de fosfato de hierro - litio.

20

25

Realización 2

Método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y aprovechamiento de baterías usadas, que comprende:

30

S1: descarga, desmontaje y cribado sucesivos de la batería de residuos de fosfato de hierro - litio para obtener una lámina de electrodo positivo, trituración de la lámina de electrodo positivo y cribado por vibración de la lámina de electrodo positivo triturada, eliminación del papel de aluminio de la capa superior para obtener polvo de fosfato de hierro - litio, adición de líquido alcalino al polvo de fosfato de hierro - litio, eliminación del aluminio residual, filtrado

35

para obtener un residuo de filtrado;

S2: adición de una fuente de hierro, una fuente de litio o una fuente de fósforo al residuo de filtrado en S1, ajustando una relación molar de litio, hierro, fósforo para que sea 1,05:0,95:1, realizando a continuación una molienda por bolas de alta energía para obtener un producto molido por bolas;

S3: preparar una solución de almidón, y añadir glicérido de ácido graso a la solución de almidón para obtener una solución mixta, siendo el glicérido de ácido graso el 3,0% de una masa total de la solución mixta;

S4: añadir la solución mezclada y el producto molido a bolas a un dispositivo de pirólisis por pulverización con una proporción de masa de 6:1 para la pirólisis por pulverización, establecer una presión de pulverización del dispositivo de pirólisis por pulverización de 0,8 MPa y una temperatura de 500 °C para obtener polvo de alta temperatura, eluyendo el gas producido por la pirólisis por pulverización para obtener una solución ácida, pulverizando agua atomizada sobre el polvo de alta temperatura mediante un dispositivo de pulverización de agua nebulizada para eliminar las impurezas, mezclando el fosfato de hierro - litio de alta temperatura con agua pura atomizada, la vaporización rápida de agua pura elimina las impurezas en la partícula de fosfato de hierro - litio, finalmente se eleva la temperatura a 700°C a una velocidad de 5°C/min, y se mantiene la temperatura durante 10 h para obtener un producto final de fosfato de hierro - litio.

Realización 3

Método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y aprovechamiento de baterías usadas, que comprende las etapas de:

S1: descarga, desmontaje y cribado sucesivos de la batería de residuos de fosfato de hierro - litio para obtener una lámina de electrodo positivo, trituración de la lámina de electrodo positivo y cribado por vibración de la lámina de electrodo positivo triturada, eliminación del papel de aluminio de la capa superior para obtener polvo de fosfato de hierro - litio, adición de líquido alcalino al polvo de fosfato de hierro - litio, eliminación del aluminio residual, filtrado para obtener un residuo de filtrado;

S2: añadir una fuente de hierro, una fuente de litio o una fuente de fósforo al residuo de

filtrado en S1, ajustando una relación molar de litio, hierro, fósforo para que sea 1:0,95:1, y a continuación realizar una molienda por bolas de alta energía para obtener un producto molido por bolas;

5 S3: preparar una solución de glucosa, y añadir polisorbato a la solución de glucosa para obtener una solución mixta, siendo el polisorbato el 0,5% de una masa total de la solución mixta;

10 S4: añadir la solución mezclada y el producto molido a bolas a un dispositivo de pirólisis por pulverización con una proporción de masa de 2:1 para la pirólisis por pulverización, ajustar una presión de pulverización del dispositivo de pirólisis por pulverización a 0.8MPa y una temperatura de 600°C para obtener polvo de alta temperatura, eluyendo el gas producido por la pirólisis por pulverización para obtener una solución ácida, pulverizando agua atomizada sobre el polvo de alta temperatura mediante un dispositivo de pulverización de agua
15 nebulizada para eliminar las impurezas, mezclando el fosfato de hierro - litio de alta temperatura con agua pura atomizada, la vaporización rápida de agua pura elimina las impurezas en la partícula de fosfato de hierro - litio, finalmente se eleva la temperatura a 600°C a una velocidad de 3°C/min, y se mantiene la temperatura durante 6 h para obtener un producto final de fosfato de hierro - litio.

20 La Fig. 1 es un diagrama comparativo de la capacidad específica y el rendimiento de reciclado entre el primer producto de fosfato de hierro - litio convencional sintetizado (no utilizado) y el producto final de fosfato de hierro - litio preparado mediante la Variante 1. Como puede verse en la Figura, su capacidad específica y rendimiento de reciclado son prácticamente iguales.

25 La presente invención se describe en detalle más arriba en combinación los Dibujos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las realizaciones anteriores. Dentro del ámbito de conocimiento de los expertos en la materia, se pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del alcance de la presente invención. Además, en el caso de que no haya conflicto,
30 las realizaciones de la presente invención y las características de las realizaciones pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de fosfato de hierro - litio mediante el reciclado y la utilización de baterías usadas, que comprende:

5 pretratamiento de un residuo de batería de fosfato de hierro - litio para obtener polvo de fosfato de hierro - litio, adición de líquido alcalino al polvo de fosfato de hierro - litio y filtrado para obtener un residuo filtrante;

 añadir una fuente de hierro, una fuente de litio o una fuente de fósforo al residuo del filtro, y realizar una molienda por bolas para obtener un producto molido por bolas;

10 preparar una solución de fuente de carbono, y añadir un tensioactivo a la solución de fuente de carbono para obtener una solución mixta;

 mezclar el producto molido por bolas y la solución mezclada, realizar una pirólisis por pulverización para obtener un polvo a alta temperatura, pulverizar agua atomizada sobre el polvo a alta temperatura para eliminar las impurezas y, a continuación, calcinar para obtener
15 un producto final de fosfato de hierro - litio.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el pretratamiento comprende: descargar, desmontar y cribar sucesivamente la batería de residuos de fosfato de hierro - litio para obtener una lámina de electrodo positivo, triturar la lámina de electrodo positivo y cribar por
20 vibración la lámina de electrodo positivo triturada, siendo el compost subdimensionado el polvo de fosfato de hierro - litio.

3. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de hierro es una o más de oxalato de hierro(II), oxalato ferroso, óxido férrico, fosfato férrico, cloruro férrico, cloruro ferroso o nitrato
25 férrico.

4. El método de la reivindicación 1, en el que una relación molar de litio, hierro y fósforo en el producto molido es (1-1,05):(0,95-1):1.

30 5. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de carbono es una o más de sacarosa, almidón o glucosa.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la relación másica entre la solución de fuente de carbono y el producto molido es de (1-8):1.

35

7. El método de la reivindicación 1, en el que el tensioactivo es uno o más de estearato,

alquilglucósido, glicérido de ácido graso o polisorbato.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el tensioactivo es del 0,1-3,0% de una masa total de la solución mezclada.

5

9. El método de la reivindicación 1, en el que una presión de la pirólisis por pulverización es de 0,3-0,8 MPa y una temperatura es de 500-750°C.

10. El método de la reivindicación 1, en el que una temperatura de la calcinación es de 500-700°C con una velocidad de calentamiento de 1-5°C/min y una duración de la calcinación es de 2-10 h.

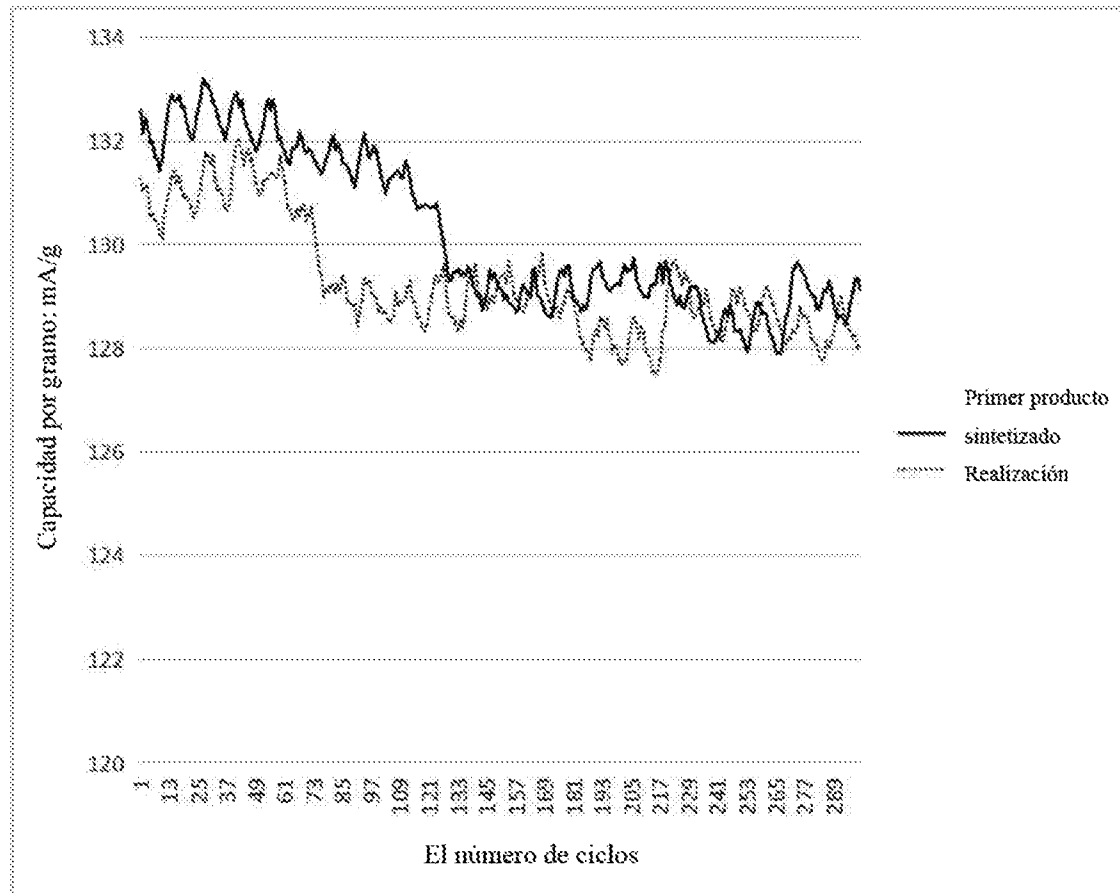


FIG. 1