

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 022 557**

51 Int. Cl.:

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2022** **PCT/EP2022/071100**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2023** **WO23006826**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2022** **E 22751113 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 4377485**

54 Título: **Procedimiento de cristalización para la separación de metales**

30 Prioridad:

29.07.2021 EP 21188417

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2025

73 Titular/es:

UMICORE (100.00%)
31, rue du Marais
1000 Brussels, BE

72 Inventor/es:

VERHEES, PIETER

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 022 557 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 cristalización para la separación de metales

- 5 La presente divulgación se refiere a un procedimiento de cristalización para la separación de Ni y Li a partir de los materiales de partida, ya sea en disolución acuosa o en forma sólida, que comprenden estos metales.

10 Actualmente, el Ni y el Li normalmente están presentes juntos en varios materiales, en particular en materiales relacionados con la producción o el reciclaje de baterías de iones de litio recargables. Las químicas de las baterías que prevalecen actualmente implican polvos de cátodo que contienen los metales Li, Ni, Mn, y Co (NMC). Otras químicas muy usadas usan polvos de cátodo que contienen Li, Ni, Co, y Al (NCA), o que contienen Li, Ni, Co, Mn, y Al (NMCA). En posibles químicas futuras, el Na podría reemplazar al Li.

15 Existe una necesidad creciente de reciclar las baterías de iones de litio, que comprenden tanto residuos de producción como baterías que han llegado al final de su vida útil. Esto da como resultado el tratamiento de corrientes residuales complejas, que comprenden principalmente baterías de iones de litio y todos sus constituyentes, tales como hojas de electrodo, electrolitos, separadores, material de carcasa y componentes electrónicos, pero posiblemente también comprenden cantidades de baterías que no son de litio, tales como baterías de níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico y a base de zinc. Los derivados de estos residuos de producción y las baterías al final de su vida útil también están disponibles para su reciclaje, en forma de fracciones de polvo tales como masa negra, que son el resultado de un pretratamiento mecánico y/o térmico.

25 La complejidad química de los materiales implicados aumenta hacia el final del ciclo de fabricación, a medida que se añaden más y más componentes al producto. Por lo tanto, las celdas y los módulos de batería pueden contener un gran número de elementos diferentes, por ejemplo Ni, Co, Mn, Li, Na, Fe, Al, V, P, F, C, Ti y Mg en el cátodo, Li, Ti, Si, C, Al y Cu en el ánodo, Li, F, P y compuestos orgánicos volátiles en el electrolito, y Al, Fe, Cu, Ni, Cr, Sb y plásticos con Cl y Br en la carcasa.

30 Se espera que la cantidad de baterías gastadas supere las 100,000 toneladas al año durante los próximos 10 años, principalmente debido a la electrificación global en curso de la industria automotriz. Se espera que el negocio del reciclaje de baterías crezca en consecuencia. Una característica común de los procedimientos de reciclaje es la necesidad de separar el Li del Ni y, opcionalmente, del Mn y del Co, si están presentes. Por otro lado, no siempre es necesaria la separación de Ni, Mn, y Co entre sí, ya que un compuesto que contenga estos 3 metales juntos puede formar un punto de partida adecuado para producir un material de cátodo para baterías nuevas.

35 En un procedimiento de reciclaje de chatarra de baterías tradicional descrito en el documento US2019152797, se usa extracción con disolvente para extraer el Co y el Ni a partir de la disolución de lixiviación purificada que contiene Ni, Co, Li y otros, dando como resultado un producto de Ni y Co que carece de Li. Esta operación consume base tal como NaOH o NH₄OH de manera estequiométrica con la cantidad de Ni recuperado. Como resultado, se soportan costes operativos significativos y una descarga sustancial de sales.

45 Otros procedimientos se basan en la cristalización de sulfato de Ni a partir de disoluciones de lixiviación, dejando el Li en la disolución. Sin embargo, debido al contenido relativamente alto de Li en las baterías y, por lo tanto, también en las disoluciones de lixiviación, el Li tiende a cocristalizar con el Ni. Con el fin de minimizar la consiguiente pérdida de Li y la contaminación del sulfato de Ni, el Li se extrae a partir de la disolución antes de la cristalización. Esto se ilustra en el documento CN108439438: el residuo de batería que contiene litio calcinado se lixivia con ácido, produciendo una disolución que contiene Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe y Cu, a partir de la cual se eliminan primero Cu, Fe y Al, tras lo cual se elimina Li con un agente de extracción, seguido de cristalización de un sulfato mixto de Ni, Co, Mn. También se conoce un procedimiento similar a partir del documento CN107768763: el residuo de batería se lixivia en ácido, tras lo cual se eliminan Cu, Fe y Al a partir de la disolución obtenida mediante precipitación. A continuación, se elimina Li como LiF usando fluoruro de hidrógeno, y se cristaliza un sulfato mixto de Ni, Co, y Mn.

50 El documento US10995014 enseña procedimientos que implican la cristalización de sulfatos metálicos a partir de una disolución ácida. En particular, se refiere a la cristalización de NMC (Ni, Mn, Co) a partir de disoluciones que también contienen Li. La cristalización se realiza mediante la eliminación de agua con un pH final de aproximadamente 1. Si bien se obtiene una cierta selectividad hacia el Li, el licor de cristalización todavía contiene un alto nivel de NMC disuelto.

55 Estos procedimientos conocidos requieren una etapa de eliminación de Li adicional antes de la recuperación del sulfato de Ni y, opcionalmente, también del sulfato de Co y Mn. Esto presenta varias desventajas. En primer lugar y principalmente, en ambos procedimientos, los reactivos todavía se consumen de manera estequiométrica con respecto al Li extraído. Además, las etapas de extracción son costosas, porque normalmente requieren un agente de extracción costoso y etapas de procedimiento adicionales, tales como carga del agente de extracción con el metal o metales que van a eliminarse y separación del agente de extracción. Además, el fluoruro de hidrógeno es un reactivo altamente tóxico que da como resultado costes operativos y de inversión en seguridad adicionales. Además, la introducción de fluoruros en el sistema complica un tratamiento posterior de las aguas residuales.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de cristalización para la recuperación de Ni a partir de sólidos o disoluciones de partida que contienen Ni y Li, al tiempo que se evita la necesidad de una etapa preliminar de eliminación de Li.

Según una primera realización, se divulga un procedimiento para la recuperación selectiva de metales de transición M que comprenden Ni a partir de materiales de partida en disolución acuosa, conteniendo dicha disolución también Li, que comprende las etapas de:

– cristalizar el Ni acondicionando la disolución para alcanzar una acidez A, expresada en g/l de ácido sulfúrico, a una temperatura T, expresada en grados Celsius, según la fórmula $A \geq 1100 - 6,7 * T$, con T entre 45 °C y el punto de ebullición de la disolución, obteniendo así una mezcla de productos de reacción sólidos y líquidos; y,

– realizar separación sólido/líquido de los productos de reacción, obteniendo así un residuo sólido que comprende la mayor parte del Ni que entra en el procedimiento, como sulfato de níquel hidratado, y una disolución efluente que comprende la mayor parte del Li que entra en el procedimiento.

Por “mayor parte” se entiende al menos el 50 % en peso. Por “disolución efluente” se entiende la suma del filtrado y del agua de lavado.

Una corriente fuente típica es el lixiviado de un procedimiento de lixiviación ácida que funciona con baterías de iones de litio o sus productos derivados. Otro ejemplo es la purga o el sangrado de un procedimiento de cristalización de sulfato de Ni o sulfato de NMC convencional. Otro ejemplo es la purga o el sangrado de una planta de electroextracción de Cu. De hecho, tales corrientes de sangrado pueden contener Ni y Li cuando las baterías de iones de litio se introducen en alguna etapa de procedimiento aguas arriba.

Según una segunda realización, se divulga un procedimiento para la recuperación selectiva de metales de transición M que comprenden Ni a partir de materiales de partida en forma sólida, conteniendo dichos sólidos también Li, que comprende las etapas de:

– cristalizar el Ni poniendo en contacto los sólidos con un medio acuoso acondicionado para alcanzar una acidez A, expresada en g/l de ácido sulfúrico, a una temperatura T, expresada en grados Celsius, según la fórmula $A \geq 1100 - 6,7 * T$, con T entre 45 °C y el punto de ebullición del medio acuoso, obteniendo así una mezcla de productos de reacción sólidos y líquidos; y,

– realizar separación sólido/líquido de los productos de reacción, obteniendo así un residuo sólido que comprende la mayor parte del Ni que entra en el procedimiento, como sulfato de níquel hidratado, y una disolución efluente que comprende la mayor parte del Li que entra en el procedimiento.

Una fuente típica de materiales de partida en forma sólida que contienen Ni y Li es un material de cátodo que contiene chatarra o residuos, tal como masa negra, que es una corriente residual bien conocida en el reciclaje de baterías de iones de litio.

En esta segunda realización, se forma un precipitado de sulfato de níquel hidratado partiendo de sólidos en lugar de partir de una disolución. Sin embargo, el concepto inventivo general del procedimiento es el mismo, independientemente de si se parte de una disolución acuosa o de un sólido. Sin estar limitados por un mecanismo de reacción específico, podría suponerse que los sólidos se disuelven y, posteriormente, cristalizan fácilmente a partir de la fase líquida.

Ambas realizaciones dependen del cambio repentino en la solubilidad del Ni y el Li cuando se alcanzan altas concentraciones de ácido sulfúrico y temperaturas elevadas: la solubilidad del Ni disminuye bruscamente, mientras que la solubilidad del Li aumenta. Esto permite la cristalización selectiva del Ni, es decir, sin coprecipitación del Li, incluso en disoluciones que contienen una concentración apreciable de Li. Por lo tanto, no es necesaria una etapa preliminar de eliminación de Li del Li en la mayoría de los casos prácticos.

Por “acondicionamiento” de la disolución o del medio acuoso se entiende que la temperatura requerida se obtiene calentando usando medios externos, o en virtud de la entalpía de dilución cuando se añade ácido sulfúrico altamente concentrado. La concentración de ácido requerida puede obtenerse añadiendo ácido sulfúrico altamente concentrado, o mediante evaporación de agua. La evaporación puede realizarse ventajosamente a vacío parcial. La adición de ácido y la evaporación de agua pueden combinarse. Obviamente, debe evitarse la evaporación de agua más allá del límite de solubilidad del Li. Puede usarse directamente una disolución altamente ácida que contiene Ni y Li procedente de una etapa de procedimiento aguas arriba, con poca o ninguna acidificación adicional. Tal podría ser el caso cuando se tratan disoluciones procedentes de una lixiviación ácida o de una electroextracción.

La fórmula anterior define la relación entre la acidez y la temperatura necesarias para garantizar una selectividad adecuada. De hecho, se ha descubierto que mayores temperaturas de cristalización son ventajosas cuando se reduce

la acidez. De hecho, estas condiciones promueven la formación de hidratos de Ni inferiores, tales como sulfato de Ni monohidratado, y suprimen la formación de hidratos de Ni superiores, tales como sulfato de Ni hexahidratado. En combinación con las condiciones de acidez y temperatura definidas anteriormente, se consigue una baja solubilidad residual de Ni, lo que conduce a bajas pérdidas de Ni en las aguas madre.

Una temperatura de la disolución inferior a 45 °C no es adecuada. Se prefiere una temperatura de al menos 50 °C, y se prefiere incluso más una temperatura de al menos 60 °C. Si se alcanza el nivel de acidez necesario añadiendo ácido concentrado, la entalpía de dilución normalmente calentará la disolución por encima del mínimo requerido. La temperatura mínima también es útil si la acidez se alcanza mediante evaporación de agua: la evaporación es demasiado lenta a temperaturas más bajas, a menos que se aplique una costosa tecnología de alto vacío. Independientemente de la temperatura, se prefiere una disolución que tenga al menos 500 g/l, o incluso al menos 600 g/l, de ácido sulfúrico.

Cuando se parte de sólidos que contienen Ni, Mn o Co en un estado de oxidación superior, puede optarse por añadir un agente reductor para reducir más fácilmente el estado de oxidación de Ni, Mn y Co a 2. De hecho, los cationes bivalentes son solubles, mientras que los cationes de valencia superior lo son sólo con moderación.

Esto permitirá que tenga lugar el mecanismo de disolución-cristalización propuesto anteriormente. En ausencia de un agente reductor, el Mn será particularmente propenso a formar óxidos insolubles. No obstante, esto podría convertirse en una ventaja si se desea separar el Mn del Ni y el Co: el Ni y el Co formarían un sulfato hidratado soluble en agua, mientras que el Mn permanecería como óxido insoluble.

La etapa de separación sólido/líquido puede realizarse ventajosamente a una temperatura inferior a 60 °C, incluso cuando la cristalización se lleva a cabo a una temperatura más alta. De hecho, parece que, una vez formada, no se produce una redisolución significativa de la especie cristalizada. Las temperaturas de operación más bajas dan como resultado una menor corrosión del equipo de separación. Equipos de separación sólido/líquido relevantes son los decantadores, las centrifugas y todos los tipos de filtros. Esta etapa de separación sólido/líquido normalmente también implica una etapa de lavado. El lavado puede realizarse con agua.

El efluente que contiene Li, al ser muy ácido, puede usarse ventajosamente según los siguientes ejemplos ilustrativos:

- como una corriente de reciclaje para la lixiviación ácida de baterías de iones de litio o sus productos derivados;
- como agente de lixiviación o neutralización en operaciones donde se procesa mena de litio tal como espodumena;
- como fuente de ácido sulfúrico, después de separar el ácido, por ejemplo, usando una unidad de extracción con disolvente de ácido sulfúrico o un sistema de purificación con ácido; y
- para la recuperación de Li, por ejemplo, usando desplazamiento de disolvente.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, la acidez A de la disolución, expresada en g/l de ácido sulfúrico, y la temperatura T de la disolución, expresada en grados Celsius, se eligen según la fórmula $A \geq 1250 - 6,7 * T$, con T entre 50 °C y el punto de ebullición de la disolución. Esto garantiza una menor solubilidad residual del Ni al tiempo que aumenta adicionalmente la solubilidad del Li. El experto en la técnica optimizará fácilmente las condiciones de operación maximizando el rendimiento de Ni con respecto al sulfato de níquel hidratado, evitando al mismo tiempo superar el límite de solubilidad del Li.

Debe observarse que las condiciones de procedimiento anteriores también son adecuadas para la separación de Ni y Na. De hecho, el Na tiende a precipitar como una sal doble con el Ni, un problema que puede mitigarse o evitarse cuando se trabaja en las condiciones definidas en la presente divulgación.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, la mayor parte del Li equivale a al menos el 80 %, o preferiblemente al menos el 90 %, en peso del Li que entra en el procedimiento.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, la mayor parte del Ni equivale a al menos el 60 %, o preferiblemente al menos el 80 %, en peso del Ni que entra en el procedimiento. En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el residuo sólido obtenido en la etapa de separación sólido/líquido comprende sulfatos hidratados según la fórmula $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en la que x es el factor de hidratación medio, con $x < 5$, preferiblemente con $x < 2$.

Estas características reflejan el factor de hidratación limitado o reducido de los residuos. Preferiblemente, sólo se forman compuestos de baja solubilidad. Este resultado se obtiene aplicando las restricciones de nivel de acidez y temperatura que se presentan en cualquiera de las realizaciones anteriores. Las acideces y temperaturas más altas dan como resultado un factor de hidratación más bajo. Una etapa de secado a 50 °C durante 24 horas elimina la mayor parte del agua libre (humedad) a partir del residuo. Tal como se ilustra en los ejemplos, una etapa de calentamiento

adicional a 250 °C da como resultado la formación de sulfato de níquel monohidratado ($x=1$), mientras que el calentamiento hasta 400 °C elimina la mayor parte del agua de hidratación ($x=0$). Por lo tanto, la pérdida de peso a 250 °C puede usarse para calcular el factor de hidratación de la sal de NiSO_4 . La deshidratación de otras sales metálicas en el residuo también puede contribuir a la pérdida de peso medida a 250 °C y debe tenerse en cuenta al calcular el factor de hidratación de NiSO_4 .

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, los materiales de partida tienen una razón en peso de Ni:Li de al menos 0,15. Esta razón permite la cristalización de concentraciones de Ni incluso bajas con rendimientos de al menos el 60 %, al tiempo que evita la precipitación no deseada de Li.

Estas últimas realizaciones expresan la preferencia por obtener un concentrado rico en Ni. Este resultado se consigue gracias a la formación de hidratos inferiores tales como sulfato de Ni monohidratado. Esto contrasta con los esquemas de cristalización de la técnica anterior, que normalmente conducen a la formación de sulfato de Ni hexahidratado.

El sulfato de Ni hexahidratado puro tiene un contenido de Ni del 22 % en peso, mientras que el sulfato de Ni monohidratado puro tiene un contenido de Ni del 34 % en peso. Dependiendo de las condiciones de reacción, pueden estar presentes diferentes especies de hidratos de Ni unas al lado de las otras. Esto hace que, en la práctica, sea más difícil determinar la cantidad exacta de sulfato de Ni monohidratado. Los valores calculados retrospectivamente serán un promedio de todas las especies de hidratos diferentes. Sin embargo, la formación de sulfato de Ni monohidratado sigue siendo beneficiosa, incluso si no se alcanza el valor máximo teórico del 34 % mencionado anteriormente.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, los materiales de partida comprenden además Co. El Co puede precipitar junto con el Ni, lo cual es ventajoso.

Preferiblemente, en una realización de este tipo, la razón molar de Ni:Co es de al menos 1. Esta razón garantiza que la solubilidad del Co disminuya en comparación con la misma disolución con menos o nada de Ni. Como el Co es un metal muy valioso, es importante garantizar un excelente rendimiento de Co en el residuo sólido. La notable sinergia entre el Ni y el Co se ha demostrado en los ejemplos.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el total de Ni y Co forma la mayor parte de dichos metales de transición M.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, los materiales de partida comprenden además Mn.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, los materiales de partida provienen de baterías recargables, en particular de baterías de iones de litio. Por “provenir de baterías recargables” se entienden productos líquidos o sólidos relacionados con la producción o el reciclaje de baterías secundarias de iones de litio o sus productos derivados, tales como baterías recargables originales o gastadas, residuos de producción, chatarra, disoluciones de lixiviación y masa negra. Las baterías de iones de litio recargables actuales contienen normalmente Li, Ni, Mn y Co como una mezcla íntima. Es posible que las futuras baterías recargables sustituyan el Li por Na. Las baterías pueden contener muchos otros elementos, que en un procedimiento de reciclaje se consideran como impurezas inevitables. El procedimiento divulgado se presta para procesar tales baterías o sus chatarras, ya que el Li se separa del Ni, Mn y Co. La característica de que estos 3 metales cristalicen juntos es ventajosa, ya que muchos procedimientos para la preparación de precursores de baterías recargables implican un compuesto de partida que contiene precisamente estos 3 metales. Las razones de los 3 metales pueden ajustarse antes o después de la precipitación para alcanzar la composición deseada.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el Ni forma la mayor parte de dichos metales de transición M.

La invención se ilustra en las figuras 1 a 7.

Los límites de solubilidad de Li y Ni se investigaron en los ejemplos 1 a 3. Los resultados se muestran en las figuras 1 a 4:

- la figura 1 muestra la solubilidad de Li y Ni en función de la acidez a 90 °C;
- la figura 2 muestra la solubilidad de Li y Ni en función de la acidez a 50 °C;
- la figura 3 muestra la solubilidad de Li y Co en función de la acidez a 80 °C en presencia de Ni;
- la figura 4 muestra la solubilidad de Li y Co en función de la acidez a 80 °C en ausencia de Ni (comparativo); y,
- la figura 5 muestra un TGA de hidratos metálicos relevantes, que ilustra la deshidratación parcial a 250 °C, y la deshidratación total a 400 °C.

ES 3 022 557 T3

Ejemplo 1: Sistema de Ni-Li en función de la concentración de H₂SO₄ a 90 °C

Las pruebas de cristalización se realizan en diferentes disoluciones preparadas según la tabla 1.

Tabla 1: Disoluciones que comprenden Li y Ni

N.º	Ni	Li	H ₂ SO ₄	Volumen
	g/l	g/l	g/l	ml
1	100	25	100	100
2	100	25	200	100
3	100	25	300	100
4*	100	25	400	100
5*	100	25	500	100
*Pueden estar presentes sales metálicas no disueltas				

Cada disolución se agita y se calienta a 90 °C. El agua se evapora hasta que el volumen total se reduce a la mitad. Durante esta evaporación, el Ni y el Li se saturan, y cristalizan como NiSO₄ y Li₂SO₄ hidratados. A continuación, la suspensión se filtra en un embudo Büchner. Las disoluciones se analizan para detectar Ni y Li, y la concentración de H₂SO₄ se mide mediante valoración. Los resultados se presentan en la figura 1.

Estos experimentos de cristalización muestran que la concentración de NiSO₄ disminuye drásticamente desde más de 500 g/l a 90 °C, mientras que la solubilidad de Li₂SO₄ aumenta. Confirma que puede obtenerse una selectividad y un rendimiento de cristalización de Ni altos.

Ejemplo 2: Comportamiento de Ni-Li en función de la concentración de H₂SO₄ a 50 °C

Las pruebas de cristalización se realizan en diferentes disoluciones preparadas según la tabla 2.

Tabla 2: Disoluciones que comprenden Li y Ni

N.º	Ni	Li	H ₂ SO ₄	Volumen
	g/l	g/l	g/l	ml
6	100	25	300	100
7*	100	25	400	100
8*	100	25	500	100
*Pueden estar presentes sales metálicas no disueltas				

Estas disoluciones se tratan de manera similar a las del ejemplo 1. Sin embargo, se seleccionó una temperatura de 50 °C en lugar de 90 °C. Los resultados se presentan en la figura 2.

Estos experimentos de cristalización muestran que se requiere una mayor concentración de ácido para suprimir completamente la solubilidad del Ni a 50 °C en comparación con 90 °C. A 50 °C, se prefiere una concentración de ácido de al menos 750 g/l para garantizar un rendimiento de Ni y una selectividad hacia el Li excelentes.

Ejemplo 3: Influencia del Ni en la cristalización de Co

Las pruebas de cristalización se realizan en diferentes disoluciones preparadas según las tablas 3 y 4.

Tabla 3: Disoluciones que comprenden Li, Ni, y Co

N.º	Co	Ni	Li	H ₂ SO ₄	Volumen
	g/l	g/l	g/l	g/l	ml
9	25	75	25	200	100
10	25	75	25	300	100
11*	25	75	25	400	100

N.º	Co	Ni	Li	H ₂ SO ₄	Volumen
	g/l	g/l	g/l	g/l	ml
12*	25	75	25	500	100
*Pueden estar presentes metales no disueltos					

Tabla 4: Disoluciones sin Ni, que comprenden Li y Co (comparativas)

N.º	Co	Li	H ₂ SO ₄	Volumen
	g/l	g/l	g/l	ml
13	100	25	200	100
14	100	25	300	100
15*	100	25	400	100
16*	100	25	500	100
*Pueden estar presentes metales no disueltos				

Estas disoluciones se tratan de manera similar a las del ejemplo 1. Sin embargo, se seleccionó una temperatura de 80 °C en lugar de 90 °C. Los resultados se presentan en las figuras 3 y 4.

Estos resultados confirman que la presencia de Ni promueve la cristalización del Co. Casi el doble de la cantidad de Co todavía está presente en el efluente de cristalización cuando NiSO₄ no está presente en el sistema.

El procedimiento de separación selectiva se ilustra adicionalmente en los ejemplos 4 a 7.

Ejemplo 4: Procedimiento partiendo de una disolución de Ni-Li

Se añade 1 l de disolución que contiene 110 g/l de Ni, 11,4 g/l de Li como sulfatos y 250 g/l de H₂SO₄ a un vaso de precipitados de 2 l. La disolución se agita y se calienta hasta una temperatura de 95 °C. El agua se evapora hasta que se obtiene un volumen total de suspensión de 500 ml. La evaporación se realiza en 3 horas a presión atmosférica.

La suspensión se filtra en un embudo Büchner precalentado. Se recuperan 300 ml de filtrado que contiene 11,8 g/l de Ni y 32 g/l de Li. La concentración de H₂SO₄ del filtrado final se determina mediante valoración como 710 g/l de H₂SO₄. El residuo se lava con 430 ml de agua. En la práctica industrial, el agua de lavado se recicla y no se considera como una pérdida. Por tanto, en este ejemplo y en los siguientes, el contenido de las aguas de lavado se añade a los rendimientos. Se obtienen 392 g de cristales que contienen un 25 % de Ni y tan sólo un 0,3 % de Li. El residuo contiene además sulfatos y agua de hidratación. Después del lavado, el residuo se seca a 50 °C durante 24 horas para eliminar toda el agua impregnada. Después del secado en un horno de vacío, la pérdida de peso del secado a 250 °C bajo una atmósfera de N₂ durante 1 hora es del 26 %. Esta pérdida de peso corresponde a la eliminación del H₂O cuando la sal de sulfato de níquel se convierte en sal monohidratada. El 26 % de la pérdida de peso corresponde a 3,4 mol de H₂O por mol de Ni. Por lo tanto, la sal de sulfato de níquel cristalizada tiene un factor de hidratación medio x de 4,4, un valor que está notablemente por debajo del factor de hidratación habitual de 6.

Tabla 5: Balance de materiales del procedimiento de separación partiendo de una disolución de Ni-Li

	Entrada	Filtrado	Residuo	Agua de lavado
	g	g	g	g
Ni	110	3,4	97,5	9,1
Li	11,4	9,2	0,5	1,7

Este experimento muestra que se obtiene un alto rendimiento de cristalización directa de NiSO₄: el 89 % del Ni está cristalizado. El rendimiento de Ni puede aumentarse adicionalmente reciclando el agua de lavado de vuelta al procedimiento de cristalización. Sólo hay una pequeña contaminación de Li en los cristales. El Li se recupera a través del efluente (suma del filtrado y del agua de lavado) con un rendimiento del 95 %.

Ejemplo 5: Procedimiento partiendo de una disolución de NMC-Li

Se añade 1 l de disolución que contiene 68 g/l de Ni, 23 g/l de Mn, 24 g/l de Co, 14 g/l de Li, 11 g/l de Na, y 10 g/l de Al como sulfatos a un vaso de precipitados de 2 l.

La disolución se agita mientras se añaden 400 ml de H_2SO_4 concentrado con una concentración de 1740 g/l. La mezcla se calienta hasta 95 °C en una placa calefactora. El agua se evapora hasta que se obtiene un volumen total de suspensión de 950 ml. La suspensión se filtra en un embudo Büchner calentado. Se recuperan 810 ml de filtrado que contiene 6,2 g/l de Ni, 0,02 g/l de Mn, 0,01 g/l de Co, 16 g/l de Li, 13 g/l de Na, y 11 g/l de Al. La concentración de H_2SO_4 tal como se determina mediante valoración es de 830 g/l. El residuo se lava con 670 ml de agua. Se obtienen 320 g de residuo seco que contiene un 18,8 % de Ni, un 7 % de Mn, un 7,1 % de Co, un 0,2 % de Li, y un 0,01 % de Na. El residuo contiene además sulfato, agua de hidratación, e impurezas traza. Después del lavado, el residuo se seca a 50 °C durante 24 horas para eliminar toda el agua impregnada. Después del secado, se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) bajo N_2 en los cristales secados. Los resultados de este TGA se presentan en la figura 5. La pérdida de peso del secado a 250 °C bajo una atmósfera de N_2 durante el TGA (etapa A en la figura 5) es del 2,6 %. Esto corresponde a una pérdida de peso de 0,3 moles de H_2O por mol de la suma de Ni y Co, lo que corresponde a un factor de hidratación medio x de 1,3. Se supone que el MnSO_4 está presente como su sal monohidratada después de la cristalización, y no se deshidrata más a 250 °C. Después de la deshidratación a 250 °C, la sal se calienta adicionalmente hasta 400 °C para eliminar todas las aguas de hidratación ($x=0$). Se mide una pérdida de peso del 10 % calentando desde 250 °C hasta 400 °C (etapa B en la figura 5). Esta pérdida de peso confirma que el Ni, el Co y el Mn estaban presentes como sales de sulfato monohidratadas a 250 °C ($x=1$).

Tabla 6: Balance de materiales del procedimiento de separación partiendo de una disolución de NMC-Li

	Entrada	Filtrado	Residuo	Agua de lavado
	g	g	g	g
Ni	67,9	5,0	59,6	3,3
Co	23,94	0,0	22,7	1,2
Mn	22,96	0,0	21,8	1,1
Li	14,0	12,9	0,5	0,6
Al	10,0	8,9	0,7	0,4
Na	11,06	10,6	0,1	0,4

Este ejemplo ilustra los altos rendimientos de recuperación de Ni, Mn y Co en los cristales. Se consigue un alto rendimiento de cristalización de NMC, es decir, del 91 %, con sólo un 0,2 % de contaminación por Li en los cristales. El Li se recupera a través del efluente (suma del filtrado y del agua de lavado) con un rendimiento de recuperación del 96 %. La mayor parte de las impurezas tales como Na y Al permanecen en disolución. El rendimiento de Ni, Mn y Co puede aumentarse adicionalmente reciclando el agua de lavado de vuelta al procedimiento de cristalización.

Ejemplo 6: Procedimiento partiendo de sólidos de NMC-Li

Se mezclan 300 g de polvo de cátodo de NMC con una composición del 25 % de Ni, el 15 % de Mn, el 15 % de Co, y el 5,2 % de Li con 200 ml de agua y se añaden en un vaso de precipitados de 2 l. El vaso de precipitados se coloca en una placa calefactora y se agita para mantener el polvo de cátodo en suspensión. Se añade 1 l de H_2SO_4 concentrado con una concentración de 1740 g/l mientras se aumenta la temperatura hasta 95 °C. Se añaden a la mezcla 775 ml de una disolución de H_2O_2 al 30 % como agente reductor a lo largo de un periodo de 9,5 h para garantizar que el Ni, el Mn y el Co sean bivalentes. La mezcla se filtra en un embudo Büchner calentado. Se recuperan 1,6 l de filtrado. El filtrado comprende 3,8 g/l de Ni, 6,5 g/l de Mn, 2,2 g/l de Co, y 8,4 g/l de Li. La concentración de H_2SO_4 se determina mediante valoración como 775 g/l.

El residuo se lava con 850 ml de agua. Se obtienen 567 g de residuo seco que contiene un 12 % de Ni, un 6,3 % de Mn, un 7,4 % de Co, y un 0,3 % de Li. El residuo contiene además sulfato, y agua de hidratación.

Tabla 7: Balance de materiales del procedimiento de separación partiendo de sólidos de NMC-Li

	Entrada	Filtrado	Residuo	Agua de lavado
	g	g	g	g
Ni	75	5,9	67,3	1,8
Co	45	3,4	40,5	1,1
Mn	45	10,1	33,5	1,4
Li	15,6	13,1	1,5	1,0

Este ejemplo muestra una reacción *in situ* de sólidos que contienen Ni y Li tratados a una alta acidez. El óxido de Ni del material sólido se transforma en sulfato, mientras que la mayor parte del Li se disuelve. El Mn y el Co se comportan de manera similar al Ni. Se consigue un rendimiento total del 83 % para Ni, Mn y Co. El rendimiento de Ni, Mn y Co puede aumentarse adicionalmente reciclando el agua de lavado de vuelta al procedimiento de cristalización. Se recupera el 90 % del Li en el efluente (suma del filtrado y del agua de lavado).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación selectiva de metales de transición M que comprenden Ni a partir de materiales de partida en disolución acuosa, conteniendo dicha disolución también Li, que comprende las etapas de:
 - cristalizar el Ni acondicionando la disolución para alcanzar una acidez A, expresada en g/l de ácido sulfúrico, a una temperatura T, expresada en grados Celsius, según la fórmula $A \geq 1100 - 6,7 * T$, con T entre 45 °C y el punto de ebullición de la disolución, obteniendo así una mezcla de productos de reacción sólidos y líquidos; y,
 - realizar separación sólido/líquido de los productos de reacción, obteniendo así un residuo sólido que comprende la mayor parte del Ni que entra en el procedimiento, como sulfato de níquel hidratado, y una disolución efluente que comprende la mayor parte del Li que entra en el procedimiento.
2. Procedimiento para la recuperación selectiva de metales de transición M que comprenden Ni a partir de materiales de partida en forma sólida, conteniendo dichos sólidos también Li, que comprende las etapas de:
 - cristalizar el Ni poniendo en contacto los sólidos con un medio acuoso acondicionado para alcanzar una acidez A, expresada en g/l de ácido sulfúrico, a una temperatura T, expresada en grados Celsius, según la fórmula $A \geq 1100 - 6,7 * T$, con T entre 45 °C y el punto de ebullición del medio acuoso, obteniendo así una mezcla de productos de reacción sólidos y líquidos; y,
 - realizar separación sólido/líquido de los productos de reacción, obteniendo así un residuo sólido que comprende la mayor parte del Ni que entra en el procedimiento, como sulfato de níquel hidratado, y una disolución efluente que comprende la mayor parte del Li que entra en el procedimiento.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la acidez A de la disolución, expresada en g/l de ácido sulfúrico, y la temperatura T de la disolución, expresada en grados Celsius, se eligen según la fórmula $A \geq 1250 - 6,7 * T$, con T entre 50 °C y el punto de ebullición de la disolución o del medio acuoso.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha mayor parte del Li es al menos el 80 %, preferiblemente al menos el 90 %, en peso del Li que entra en el procedimiento.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha mayor parte del Ni es al menos el 60 %, preferiblemente al menos el 80 %, en peso del Ni que entra en el procedimiento.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el residuo sólido obtenido en la etapa de separación sólido/líquido comprende sulfatos hidratados según la fórmula $NiSO_4 \cdot xH_2O$, en la que x es el factor de hidratación medio, con $x < 5$, preferiblemente con $x < 2$.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los materiales de partida tienen una razón en peso de Ni:Li de al menos 0,15.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los materiales de partida comprenden además Co.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde la razón molar de Ni:Co es de al menos 1.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el total de Ni y Co forma la mayor parte de dichos metales de transición M.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde los materiales de partida comprenden además Mn.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde los materiales de partida provienen de baterías recargables, en particular de baterías de iones de litio.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el Ni forma la mayor parte de dichos metales de transición M.

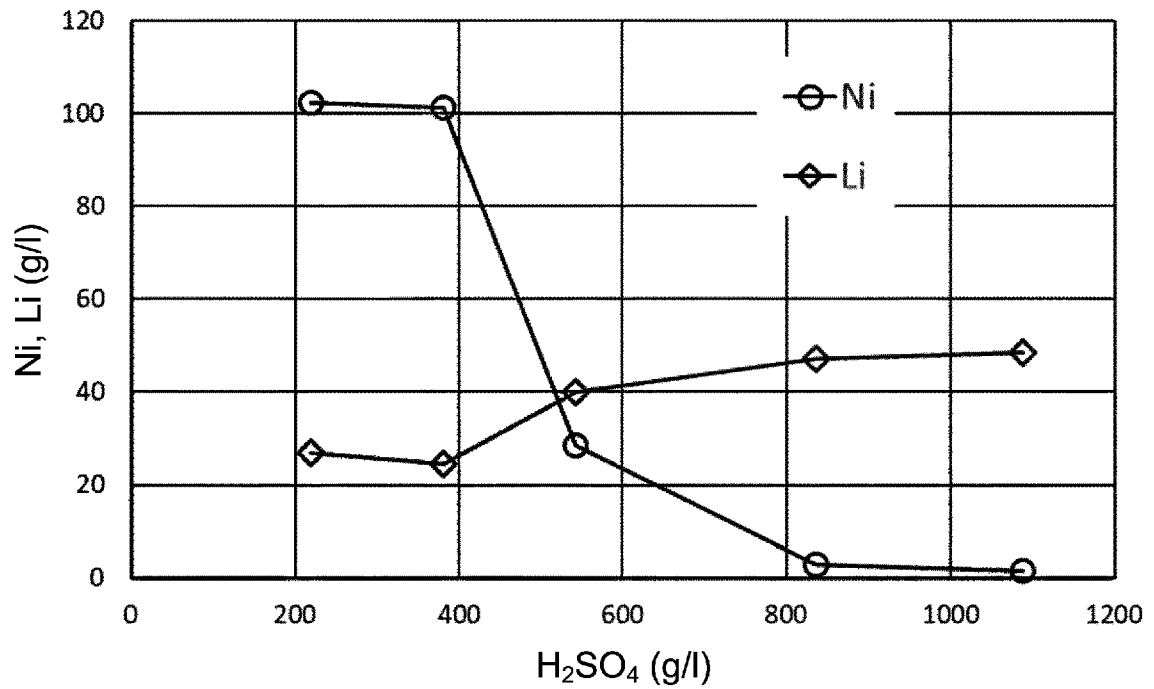


Figura 1

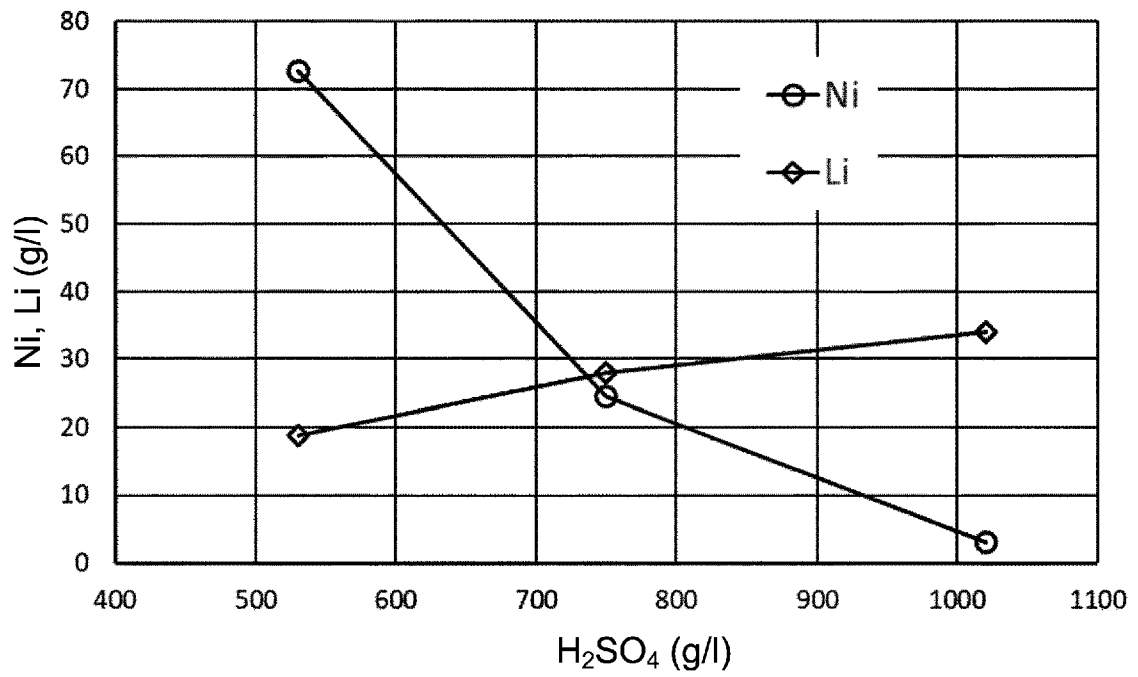


Figura 2

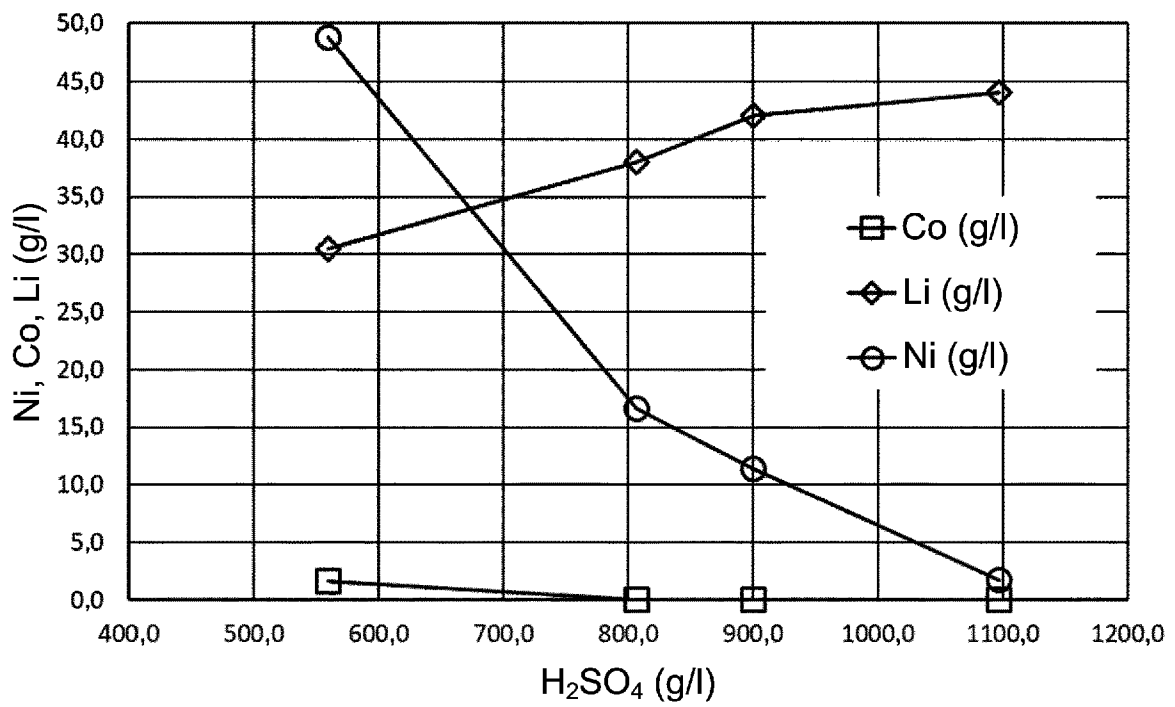


Figura 3

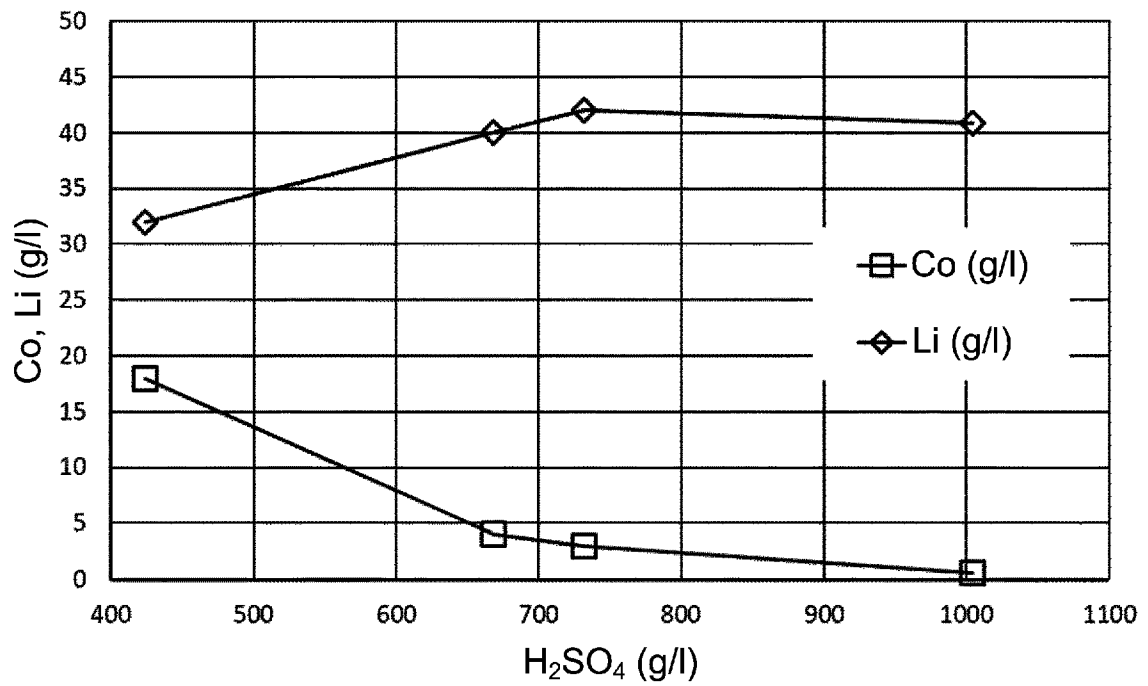


Figura 4

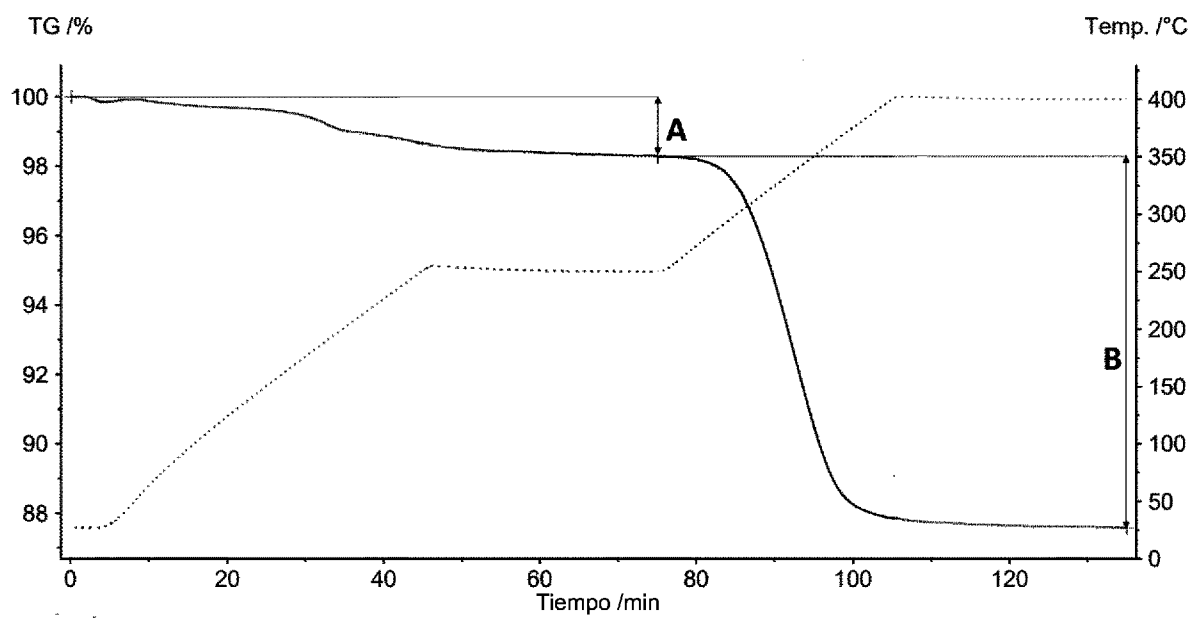


Figura 5