

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 565**

21 Número de solicitud: 202390223

51 Int. Cl.:

C01F 7/54 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

29.07.2022

30 Prioridad:

26.10.2021 CN 202111246998

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.11.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**UYANG,, Shibao;
LI, Changdong;
QIAO, Yanchao;
CHEN, Ruokui;
RUAN, Dingshan y
CAI, Yong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Método para eliminar flúor en lixiviados de electrodos positivos de baterías de litio**

ES 2 987 565 A2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 565**

21 Número de solicitud: 202390223

57 Resúmen:

Se describe un método para eliminar flúor en un lixiviado de electrodo positivo de baterías de litio, que comprende: agregar ácido y un agente oxidante al polvo de la batería para lixiviar y eliminar impurezas del lixiviado obtenido para obtener una solución que contiene flúor; agregar dawsonita a la solución que contiene flúor y, mientras tanto, agregar ácido sulfúrico, agitar para reaccionar a una temperatura determinada y llevar a cabo una separación sólido-líquido para obtener una solución con flúor eliminado y los residuos del filtro; y lavar los residuos del filtro para obtener hexafluoroaluminato de sodio crudo. De acuerdo con la presente invención, la dawsonita se utiliza para eliminar el flúor de baterías de litio usadas, la dawsonita tiene buena selectividad, no reacciona con níquel, cobalto, manganeso, litio y similares en la solución, y sólo reacciona con iones de flúor en la solución, de modo que se logre el propósito de eliminar selectivamente el flúor y se evite la pérdida de metales de níquel, cobalto, manganeso y litio en la solución. De acuerdo con la ecuación de la reacción de eliminación de flúor, se puede combinar un mol de aluminio con seis moles de flúor, la capacidad de eliminación de flúor es grande y los iones de sodio en la solución se consumen durante la eliminación de flúor, reduciendo así la concentración de iones de sodio en la solución y mejora de la calidad del producto de solución de sulfato de níquel-cobalto-manganeso.

ES 2 987 565 A2

DESCRIPCIÓN

Método para eliminar flúor en lixiviados de electrodos positivos de baterías de litio

5 Campo

La presente descripción se relaciona con el campo técnico de la recuperación de baterías de desecho, y específicamente con un método para eliminar flúor en una solución de lixiviación con electrodo positivo de una batería de litio.

10

Antecedentes

Debido a la alta densidad de energía, el largo ciclo de vida, la ausencia de efecto memoria, el alto voltaje nominal y la baja velocidad de autodescarga, las baterías de litio se han utilizado ampliamente en teléfonos móviles, computadoras portátiles y vehículos de nueva energía, y son conocidas como la dirección de desarrollo de la batería de almacenamiento de energía en el futuro. Con el continuo desarrollo de la economía global, la demanda de baterías de litio aumentará aún más. Se espera que la velocidad de crecimiento de la producción mundial de baterías de litio se mantenga por encima del 10% cada año. Sin embargo, las baterías de litio tienen una vida útil. De acuerdo con las estadísticas, el número total de baterías de litio desechadas en el mundo en 2020 superará los 25.000 millones, con una masa de 500.000 toneladas. Por lo tanto, el reciclaje y tratamiento de las baterías de litio desechadas se ha convertido también en un problema urgente a solucionar.

25 Puesto que la propia batería de litio contiene hexafluorofosfato de litio como electrolito y se agrega fluoruro de sodio para eliminar impurezas como calcio y magnesio al lixiviar y recuperar níquel, cobalto, manganeso y litio, es inevitable que se introduzca flúor en la solución de lixiviación de las baterías de litio residuales. En la actualidad, existen pocos informes sobre el proceso de eliminación del flúor en el líquido de lixiviación de baterías de litio de desecho. El proceso tradicional consiste en extraer primero el níquel, cobalto y manganeso de la batería de litio de desecho con un extractor, y dejar el flúor en el refinado y luego el refinado se introduce al taller de tratamiento de agua para eliminar el flúor. Sin embargo, este proceso también tiene una serie de problemas: 1) parte del flúor entrará en la solución de níquel-cobalto-manganeso durante la extracción, lo que dará como resultado en una mala calidad de los productos precursores sintetizados posteriores; 2) el flúor tendrá un cierto impacto en la posterior eliminación de aceite y COD del refinado, lo que provocará que

35

las aguas residuales no cumplan con la norma; 3) la presencia de flúor provocará corrosión del equipo y acortará la vida útil del equipo. En vista de algunos de los problemas mencionados anteriormente, es necesario desarrollar un nuevo proceso de eliminación de flúor.

5

Breve descripción

La presente invención tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior antes mencionada. Para este fin, la presente invención propone un método para eliminar flúor en una solución de lixiviación con electrodo positivo de una batería de litio.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se propone un método para eliminar flúor en una solución de lixiviación de electrodo positivo de una batería de litio, que comprende los siguientes pasos:

S1: agregar un ácido y un oxidante al polvo de la batería para lixiviar y eliminar impurezas de la solución de lixiviación obtenida para obtener una solución que contenga flúor;

S2: agregar dawsonita a la solución que contiene flúor y ácido sulfúrico al mismo tiempo, agitar y hacer reaccionar a una temperatura determinada, llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener solución defluorada y residuo del filtro, y lavar el residuo del filtro para obtener hexafluoroaluminato de sodio crudo.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, el oxidante es peróxido de hidrógeno.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S1, la eliminación de impurezas comprende el proceso de agregar fluoruro de sodio para eliminar calcio y magnesio. Además, la eliminación de impurezas también comprende el proceso de agregar carbonato de sodio para eliminar hierro y aluminio.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la dawsonita se prepara de la siguiente manera: mezclar polvo de aluminio con solución de hidróxido de sodio para la reacción, filtrar para obtener solución de metaaluminato, introducir gas dióxido de carbono en la solución de metaaluminato y agitar para la reacción a una temperatura determinada

hasta que el pH del punto final de la solución sea estable en un intervalo determinado, luego deje de agitar, dejar envejecer la solución durante un periodo de tiempo, y filtrar para obtener la dawsonita. En donde, la dawsonita obtenida por filtración debe lavarse 2-3 veces con agua pura y luego secarse a 80-120°C durante 4-6 horas. De manera preferente, la temperatura de reacción del polvo de aluminio y la solución de hidróxido de sodio es de 50-80°C, el tiempo de reacción es de 30-60 min; el pH final de la solución se controla entre 5,0-7,0; el tiempo de envejecimiento es de 2-5h. La fórmula de reacción para la preparación de dawsonita es: $2Al+2NaOH+2H_2O=2NaAlO_2+3H_2\uparrow$, $NaAlO_2+CO_2+H_2O=NaAlCO_3(OH)_2\downarrow$.

- 5
- 10 En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, el polvo de aluminio se obtiene mediante los pasos de: obtener el residuo de aluminio después de descargar, desmantelar, triturar, clasificar y cribar baterías de litio de desecho, y luego romper finamente el residuo de aluminio y pasarlo a través de una criba de malla 100 para obtener polvo de residuos de aluminio. La materia prima para la preparación de dawsonita es el
- 15 residuo de aluminio obtenido al desmantelar baterías de litio usadas, que no solo tiene un buen efecto de eliminación de flúor, sino que también reduce en gran medida el costo de eliminación de flúor.

En algunas realizaciones de la presente invención, la relación sólido-líquido del polvo de aluminio a la solución de hidróxido de sodio es 1: (3-5) g/mL, y la concentración de la solución de hidróxido de sodio es 10-30%.

En algunas realizaciones de la presente invención, la temperatura para la reacción de introducción de dióxido de carbono gaseoso en la solución de ácido metaaluminico es de 40-60°C. De manera preferente, la velocidad de agitación de la solución de metaaluminato es de 150-350 rpm cuando se introduce el gas dióxido de carbono en la reacción.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la relación molar de aluminio en la dawsonita a flúor en la solución que contiene flúor es (1-1,3):6.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, el caudal del ácido sulfúrico introducido es de 1,0-2,5 ml/min y la concentración en masa del ácido sulfúrico es del 5-10%.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la temperatura para hacer reaccionar la solución que contiene flúor con la dawsonita es de 40-60°C, y el tiempo de

reacción es de 60-90 minutos; de manera preferente, la velocidad de agitación durante la reacción de la solución que contiene flúor y la dawsonita es de 100-200 rpm.

5 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, el pH del punto final de la reacción de la solución que contiene flúor y la dawsonita se controla entre 5,0 y 6,0, de manera preferente 5,5. El pH del punto final de la reacción se ajusta a un cierto intervalo. En estas condiciones, el aluminio disuelto de la dawsonita sólo puede existir en forma de hexafluoroaluminato de sodio e hidróxido de aluminio, y no hay iones de aluminio libres para garantizar que no se introduzcan impurezas después de la eliminación del flúor. Para el 10 residuo después de la defluoración, se puede disolver dawsonita sin reaccionar e hidróxido de aluminio para obtener hexafluoroaluminato de sodio de mayor pureza ajustando el pH.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso S2, la solución defluorada se somete a un tratamiento de extracción para obtener un producto de solución de sulfato de 15 níquel, cobalto y manganeso.

En algunas realizaciones de la presente invención, el paso S2 comprende además: convertir en pulpa el hexafluoroaluminato de sodio crudo con agua, agregar un ácido para ajustar el pH de la suspensión espesa para disolver una pequeña cantidad de impurezas y luego filtrar 20 la suspensión espesa, lavar y secar el sólido obtenido para obtener hexafluoroaluminato de sodio de alta pureza. Las impurezas son el exceso de dawsonita e hidróxido de sodio, y el principio de eliminación de impurezas es: $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, se agrega ácido para ajustar el pH de la suspensión a 3,0-5,0, y el ácido es ácido sulfúrico con una concentración del 3-6 %.

En algunas realizaciones de la presente invención, la relación sólido-líquido del hexafluoroaluminato de sodio crudo a agua es 1: (3-5) g/mL.

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

1. En la presente invención, la dawsonita se utiliza para eliminar el fluoruro de las baterías 35 de litio usadas. La dawsonita tiene buena selectividad y no reacciona con níquel, cobalto,

manganeso, litio y similar en la solución, sino que solo reacciona con iones de fluoruro en la solución, logrando así el propósito de eliminar selectivamente el flúor y evitando la pérdida de níquel, cobalto, manganeso y litio metálico en la solución. La velocidad de eliminación de flúor llega al 99%. El flúor se puede eliminar a menos de 20 mg/l y la concentración de iones de aluminio introducidos en la solución después de la eliminación del flúor es inferior a 1 mg/l. La pureza del hexafluoroaluminato de sodio después de la purificación del residuo eliminado del fluoruro alcanza más del 96%. Puede utilizarse como cosolvente en la industria del aluminio electrolítico, como pesticida para cultivos, como fundente y como crema para esmaltes y vidriados. El valor potencial de la recuperación es enorme.

10

2. Gran capacidad de eliminación de flúor. $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2 + 6\text{F}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$. A partir de la ecuación de la reacción de defluoración, un mol de aluminio se puede combinar con seis moles de flúor, es decir, 1 kg de átomos de aluminio se puede combinar con 4,2 kg de átomos de flúor y la capacidad de eliminación de flúor es grande. Además, los iones de sodio en la solución se consumen cuando se elimina el flúor, por lo que se reduce la concentración de iones de sodio en la solución y se mejora la calidad del producto de la solución de sulfato de níquel, cobalto y manganeso.

15

3. Se extrae la solución defluorada por dawsonita y se recupera níquel, cobalto, manganeso y litio, y luego se introducen las aguas residuales en el taller de tratamiento de agua. Dado que la concentración de flúor es baja, no es necesario eliminarlo nuevamente, lo que evita la corrosión del ion de flúor en el equipo de proceso posterior y el efecto de eliminar el aceite y la COD de las aguas residuales.

20

25 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá adicionalmente a continuación en conjunto con los dibujos y ejemplos que la acompañan, en donde:

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

Descripción detallada

En adelante, el concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos se describirán clara y completamente en combinación con los ejemplos, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente invención.

35

Aparentemente, los ejemplos descritos son sólo parte de los ejemplos de la presente invención, no todos los ejemplos. Con base en los ejemplos de la presente invención, otros ejemplos obtenidos por los expertos en la técnica sin trabajo creativo pertenecen al alcance de protección de la presente invención.

5

Ejemplo 1

Se proporcionó un método para eliminar flúor en una solución de lixiviación con electrodo positivo de una batería de litio, con referencia a la Figura 1, y el proceso específico fue:

10

(1) Pre-tratamiento: después de la descarga, la batería de litio de desecho se desmontó, se rompió, se clasificó y se cribó para obtener polvo de batería y residuos de aluminio;

15

(2) Preparación de agente defluorante de dawsonita: basado en (1), el residuo de aluminio se partió finamente y se pasó a través de una criba de malla 100 para obtener polvo de residuo de aluminio; el polvo de residuo de aluminio obtenido y la solución de hidróxido de sodio al 10 % se mezclaron con una relación sólido-líquido de 1:5 g/ml, se agitaron y se hicieron reaccionar a 80°C durante 60 min; después de la reacción, la solución se filtró para obtener un residuo insoluble y una solución de metaaluminato de sodio; el residuo insoluble se transfirió a el paso (3) para lixiviación ácida y disolución; la solución de metaaluminato de sodio se introdujo con gas dióxido de carbono, la temperatura de reacción fue 40°C, la velocidad de agitación fue 150 rpm. La agitación y la aireación no se detuvieron hasta que el pH de la solución se estabilizó en 6,0. La solución se envejeció durante 2 h, luego se filtró y el residuo del filtro se lavó dos veces con agua pura. Después de secar durante 4 horas en un horno de secado a 80°C, se obtuvo dawsonita;

20

25

30

(3) Lixiviación del polvo de batería y eliminación de impurezas: el polvo de batería basado en (1), después de despulparlo con agua pura, se lixivió con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno; después de la eliminación de impurezas, se obtuvieron 2,2 litros de solución purificada que contenía flúor, y la eliminación de impurezas comprende la adición de carbonato de sodio para eliminar el hierro y el aluminio y fluoruro de sodio para eliminar el calcio y el magnesio. Los componentes y contenidos de la solución purificada que contiene flúor se muestran en la Tabla 1;

35

Tabla 1 componentes y contenido de solución purificada que contiene flúor (g/L)

Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	F ⁻
32,37	7,95	11,25	2,34	19,72	2,43

(4) Eliminación selectiva de flúor agregando dawsonita: basándose en (2) y (3), a la solución purificada que contiene flúor, se agregó el agente defluorante dawsonita en una cantidad en la que la proporción molar de aluminio en la dawsonita a flúor en la solución purificada fue 1,1:6. A una velocidad de agitación de 100 rpm y una temperatura de 40°C, se introdujo ácido sulfúrico al 5% a través de una bomba peristáltica a un caudal de 1 mL/min y la reacción se llevó a cabo durante 90 minutos; el pH del punto final de la reacción se controló a 5,5; después de la reacción, la solución se filtró para obtener 3,1 litros de solución defluorada y el residuo filtrado, luego la solución defluorada se sometió a tratamiento de extracción para obtener el producto de solución de sulfato de níquel, cobalto y manganeso; el residuo del filtro se lavó 2-3 veces con agua caliente para obtener hexafluoroaluminato de sodio crudo, y el agua lavada se combinó en la solución defluorada;

(5) Purificación de hexafluoroaluminato de sodio crudo: basado en (4), se agregó hexafluoroaluminato de sodio crudo a agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml para la fabricación de pulpa, y se agregó lentamente ácido sulfúrico al 3 % para ajustar el pH. de la suspensión a 4,0, se disolvió una pequeña cantidad de impurezas; después de la reacción, la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que luego se lavó agregando agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml; después de la filtración, el residuo del filtro se lavó adicionalmente con agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml una vez, se filtró para obtener el residuo del filtro, que se sometió a un tratamiento de secado para obtener hexafluoroaluminato de sodio de alta pureza.

Ejemplo 2

Se proporcionó un método para eliminar flúor en la solución de lixiviación del electrodo positivo de una batería de litio, y el proceso específico fue el siguiente:

(1) Pre-tratamiento: después de la descarga, la batería de litio de desecho se desmontó, se rompió, se clasificó y se cribó para obtener polvo de batería y residuos de aluminio;

(2) Preparación de agente defluorante de dawsonita: basado en (1), el residuo de aluminio se partió finamente y se pasó a través de una criba de malla 100 para obtener polvo de

residuo de aluminio; el polvo de residuo de aluminio obtenido se mezcló con una solución de hidróxido de sodio al 10 % en una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml, se agitó y se hizo reaccionar a 50°C durante 30 min; después de la reacción, la solución se filtró para obtener un residuo insoluble y una solución de metaaluminato de sodio; el residuo insoluble se transfirió a el paso (3) para lixiviación ácida y disolución; la solución de metaaluminato de sodio se introdujo gas dióxido de carbono, la temperatura de reacción fue de 60°C y la velocidad de agitación fue de 3,50 rpm. La agitación y la aireación no se detuvieron hasta que el pH de la solución se estabilizó en 6,0. La solución se dejó envejecer durante 5 h, luego se filtró y el residuo del filtro se lavó dos veces con agua pura; después de secar durante 4 horas en un horno de secado a 100°C, se obtuvo dawsonita;

(3) Lixiviación del polvo de batería y eliminación de impurezas: el polvo de batería basado en (1), después de despulparlo con agua pura, se lixivió con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno; después de la eliminación de las impurezas, se obtuvieron 1,5 litros de solución purificada que contiene flúor, y la eliminación de las impurezas comprende agregar carbonato de sodio para eliminar el hierro y el aluminio y fluoruro de sodio para eliminar el calcio y el magnesio. Los componentes y contenidos de la solución purificada que contiene flúor se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2 componentes y contenido de solución purificada que contiene flúor (g/L)

Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	F ⁻
27,53	12,37	13,46	2,39	18,67	2,36

(4) Eliminación selectiva de flúor agregando dawsonita: basándose en (2) y (3), a la solución purificada que contiene flúor, se agregó el agente defluorante dawsonita en una cantidad en la que la proporción molar de aluminio en la dawsonita a flúor en la solución purificada fue 1,3:6. A una velocidad de agitación de 200 rpm y una temperatura de 60°C, se introdujo ácido sulfúrico al 10% a través de una bomba peristáltica a un caudal de 2,5 ml/min y la reacción se llevó a cabo durante 60 minutos; el pH del punto final de la reacción se controló a 5,5; después de la reacción, la solución se filtró para obtener 3,2 litros de solución defluorada y el residuo filtrado, luego la solución defluorada se sometió a tratamiento de extracción para obtener el producto de solución de sulfato de níquel, cobalto y manganeso; el residuo del filtro se lavó 2-3 veces con agua caliente para obtener hexafluoroaluminato de sodio crudo, y el agua lavada se combinó en la solución defluorada;

(5) Purificación de hexafluoroaluminato de sodio crudo: basado en (4), se agregó hexafluoroaluminato de sodio crudo a agua pura con una relación sólido-líquido de 1:5 g/ml para la fabricación de pulpa, y se agregó lentamente ácido sulfúrico al 6 % para ajustar el pH. de la suspensión a 4,0, se disolvió una pequeña cantidad de impurezas; después de la reacción, la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que luego se agregó a agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml; después de la filtración, el residuo del filtro se lavó adicionalmente con agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml una vez, se filtró para obtener el residuo del filtro, que se sometió a un tratamiento de secado para obtener hexafluoroaluminato de sodio de alta pureza.

10

Ejemplo 3

Se proporcionó un método para eliminar flúor en la solución de lixiviación del electrodo positivo de una batería de litio, y el proceso específico fue el siguiente:

15

(1) Pre-tratamiento: después de la descarga, la batería de litio de desecho se desmontó, se rompió, se clasificó y se cribó para obtener polvo de batería y residuos de aluminio;

20

(2) Preparación de agente defluorante de dawsonita: basado en (1), el residuo de aluminio se partió finamente y se pasó a través de una criba de malla 100 para obtener polvo de residuo de aluminio; el polvo de residuo de aluminio obtenido se mezcló con una solución de hidróxido de sodio al 20% en una relación sólido-líquido de 1:4 g/ml, se agitó y se hizo reaccionar a 60°C durante 40 minutos; después de la reacción, la solución se filtró para obtener un residuo insoluble y una solución de metaaluminato de sodio; el residuo insoluble se transfirió a el paso (3) para lixiviación ácida y disolución; la solución Se introdujo gas dióxido de carbono, la temperatura de reacción fue de 50°C y la velocidad de agitación fue de 200 rpm. La agitación y la aireación no se detuvieron hasta que el pH de la solución se estabilizó en 6,0, la solución se dejó envejecer durante 3 h, luego se filtró y el residuo del filtro se lavó dos veces con agua pura; después de secar durante 4 horas en un horno de secado a 80°C, se obtuvo dawsonita;

30

(3) Lixiviación del polvo de batería y eliminación de impurezas: el polvo de batería basado en (1), después de despulparlo con agua pura, se lixivió con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno; después de la eliminación de las impurezas, se obtuvieron 1,8 litros de solución purificada que contiene flúor, y la eliminación de las impurezas comprende agregar carbonato de sodio para eliminar el hierro y el aluminio y fluoruro de sodio para eliminar el

35

calcio y el magnesio. Los componentes y contenidos de la solución purificada que contiene flúor se muestran en la Tabla 3;

Tabla 3 componentes y contenido de solución purificada que contiene flúor (g/L)

Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	F ⁻
9,55	31,29	8,67	2,41	20,36	2,27

5

(4) Eliminación selectiva de flúor agregando dawsonita: basándose en (2) y (3), a la solución purificada que contiene flúor, se agregó el agente defluorante dawsonita en una cantidad en la que la proporción molar de aluminio en la dawsonita a flúor en la solución purificada fue 1,2:6. A una velocidad de agitación de 150 rpm y una temperatura de 50°C, se introdujo ácido sulfúrico al 5% a través de una bomba peristáltica a un caudal de 2,0 ml/min y la reacción se llevó a cabo durante 75 minutos; el pH del punto final de la reacción se controló a 5,5; después de la reacción, la solución se filtró para obtener una solución defluorada de 2,7 L y el residuo del filtro, la solución defluorada luego se sometió a un tratamiento de extracción para obtener el producto de una solución de sulfato de níquel, cobalto y manganeso; el residuo del filtro se lavó 2-3 veces con agua caliente para obtener hexafluoroaluminato de sodio crudo, y el agua lavada se combinó en la solución defluorada;

(5) Purificación de hexafluoroaluminato de sodio crudo: basado en (4), se agregó hexafluoroaluminato de sodio crudo a agua pura con una relación sólido-líquido de 1:4 g/ml para la fabricación de pulpa, y se agregó lentamente ácido sulfúrico al 5 % para ajustar el pH. de la suspensión a 4,0, se disolvió una pequeña cantidad de impurezas; después de la reacción, la suspensión se filtró para obtener un residuo del filtro, que luego se agregó a agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml; después de la filtración, el residuo del filtro se lavó adicionalmente con agua pura con una relación sólido-líquido de 1:3 g/ml una vez, se filtró para obtener el residuo del filtro, que se sometió a un tratamiento de secado para obtener hexafluoroaluminato de sodio de alta pureza.

Ejemplo comparativo 1

Se proporcionó un método para eliminar flúor en la solución de lixiviación del electrodo positivo de una batería de litio, y el proceso específico fue el siguiente:

(1) Pre-tratamiento: después de la descarga, la batería de litio usada se desmontó, se

rompió, se clasificó y se cribó para obtener polvo de batería y residuos de aluminio;

(2) Lixiviación del polvo de batería y eliminación de impurezas: el polvo de batería basado en (1), después de despulparlo con agua pura, se lixivió con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno; después de la eliminación de las impurezas, se obtuvieron 0,6 l de solución purificada que contiene flúor, y la eliminación de las impurezas comprende: agregar carbonato de sodio para eliminar el hierro y el aluminio y fluoruro de sodio para eliminar el calcio y el magnesio; los componentes y contenidos de la solución purificada que contiene flúor se muestran en la Tabla 4;

10

Tabla 4 componentes y contenido de solución purificada que contiene flúor (g/L)

Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	F ⁻
32,53	10,47	12,82	2,49	18,49	2,32

(3) Agregar hidróxido de calcio para eliminar fluoruro: basado en (2) y (3), a la solución purificada que contiene flúor, se agregaron 3,0 veces la cantidad teórica de hidróxido de calcio requerida para reaccionar con flúor, y se agitó y reaccionó a 60°C durante 90 minutos; durante la reacción, el pH de la solución se mantuvo en 5,5 agregando ácido sulfúrico al 10%; después de la reacción, se filtró para obtener un residuo defluorado y 2,6 litros de solución defluorada;

(4) Purificación del residuo defluorado: basándose en (3), al residuo defluorado se le agregó agua pura para preparar una suspensión; bajo las condiciones de velocidad de agitación de 300 rpm y temperatura de 80°C, Se agregó ácido sulfúrico al 10% para ajustar el pH a 1,5 y se hizo reaccionar durante 40 minutos; después de la reacción, la solución se filtró para obtener el filtrado y el residuo insoluble; el residuo insoluble se lavó dos veces con agua pura para formar pulpa; el agua de lavado se combinó con el filtrado y el filtrado se transfirió a (2) para convertir en pulpa el polvo de batería, el residuo insoluble se lavó y secó para obtener fluoruro de calcio purificado.

30

Ejemplo de prueba

La Tabla 5 muestra la comparación del rendimiento de eliminación de flúor de los Ejemplos 1-3 y el Ejemplo Comparativo 1. Los datos específicos se obtuvieron mediante pruebas con un electrodo selectivo de iones fluoruro y un equipo ICP-AES.

Tabla 5 Comparación del rendimiento de eliminación de flúor del agente defluorante entre los Ejemplos y el Ejemplo comparativo

	concentración de F de solución purificada que contiene F (g/L)	concentración de F de solución defluorada (g/L)	Concentración de impurezas de solución defluorada (g/L)	Velocidad de eliminación de flúor (%)	Pureza del residuo después de la purificación (%)
Ejemplo 1	2,43	0,017	< 0,001 (Al)	99%	96%
Ejemplo 2	2,36	0,011	< 0,001 (Al)	99%	97%
Ejemplo 3	2,27	0,015	< 0,001 (Al)	99%	96%
Ejemplo comparativo 1	2,32	0,069	0,32 (Ca)	87%	84%

- 5 Entre ellos, la velocidad de eliminación de flúor $\eta = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_1V_1} \times 100\%$ (C1 y V1 son la concentración de flúor y el volumen de la solución purificada que contiene flúor, respectivamente, y C2 y V2 son la concentración de flúor y el volumen de la solución defluorada, respectivamente).
- 10 Puede verse en la Tabla 5 que las concentraciones de flúor de la solución defluorada en los Ejemplos fueron inferiores a 0,02 g/l, el ion aluminio introducido después de la eliminación del flúor fue inferior a 0,001 g/l, la velocidad de eliminación de flúor fue tan alta como 99% y la velocidad de eliminación de flúor llega al 99%. Después de la purificación, el residuo se puede convertir en hexafluoroaluminato de sodio con una pureza de hasta el 97 %. En
- 15 comparación con la defluoración mediante hidróxido de calcio en el ejemplo comparativo, el efecto de eliminación de flúor de la presente invención es significativamente mejor. Además, el residuo purificado (es decir, fluoruro de calcio) del Ejemplo Comparativo 1 en la tabla tenía una pureza menor. Esto se debe a que cuando se utiliza hidróxido de calcio para eliminar el fluoruro, no sólo se genera fluoruro de calcio sino también sulfato de calcio, por lo que la
- 20 pureza del fluoruro de calcio generado no es alta.

Los ejemplos de la presente invención se han descrito en detalle anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos antes mencionados. Dentro del ámbito del conocimiento que poseen aquellos

25 expertos en la técnica, se pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del propósito de la presente descripción. Además, los ejemplos de la presente invención y las características de los ejemplos se pueden combinar entre sí si no hay conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar flúor en una solución de lixiviación de electrodo positivo de una
5 batería de litio, que comprende los siguientes pasos:

S1: agregar un ácido y un oxidante del polvo de batería para lixiviar y eliminar impurezas de la solución de lixiviación obtenida obtener una solución que contenga flúor;

10 S2: agregar dawsonita a la solución que contiene flúor y ácido sulfúrico al mismo tiempo, agitar y hacer reaccionar a una temperatura determinada, llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener solución defluorada y residuo del filtro, y lavar el residuo del filtro para obtener hexafluoroaluminato de sodio crudo.

15 2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, eliminar impurezas comprende el paso de agregar fluoruro de sodio para eliminar el calcio y el magnesio.

3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, la dawsonita
20 se prepara de la siguiente manera: mezclar polvo de aluminio con solución de hidróxido de sodio para la reacción, filtrar para obtener solución de metaaluminato, introducir gas dióxido de carbono en la solución de metaaluminato y agitar para que reaccione a una temperatura determinada hasta que el pH del punto final de la solución sea estable en un intervalo determinado, luego dejar de agitar, hacer envejecer la solución durante un periodo de
25 tiempo, y filtrar para obtener la dawsonita.

4. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la relación sólido-líquido del polvo de aluminio a la solución de hidróxido de sodio es 1: (3-5) g/mL, y la concentración de la solución de hidróxido de sodio es 10-30%.

30 5. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la temperatura para la reacción de introducción de dióxido de carbono gaseoso en la solución de ácido metaaluminico es de 40-60°C.

35 6. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, la relación molar de aluminio en la dawsonita a flúor en la solución que contiene flúor es (1-1,3):6.

7. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, el caudal del ácido sulfúrico introducido es de 1,0-2,5 ml/min y la concentración en masa del ácido sulfúrico es del 5-10%.

5

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, la temperatura para hacer reaccionar la solución que contiene flúor con la dawsonita es de 40-60°C, y el tiempo de reacción es de 60-90 min.

10 9. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde paso S2 comprende además: triturar el hexafluoroaluminato de sodio crudo con agua, agregar un ácido para ajustar el pH de la suspensión para disolver una pequeña cantidad de impurezas y luego filtrar la suspensión, lavar y secar el sólido obtenido para obtener hexafluoroaluminato de sodio de alta pureza.

15

10. El método de conformidad con la reivindicación 9, en donde se agrega un ácido para ajustar el pH de la suspensión a 3,0-5,0.

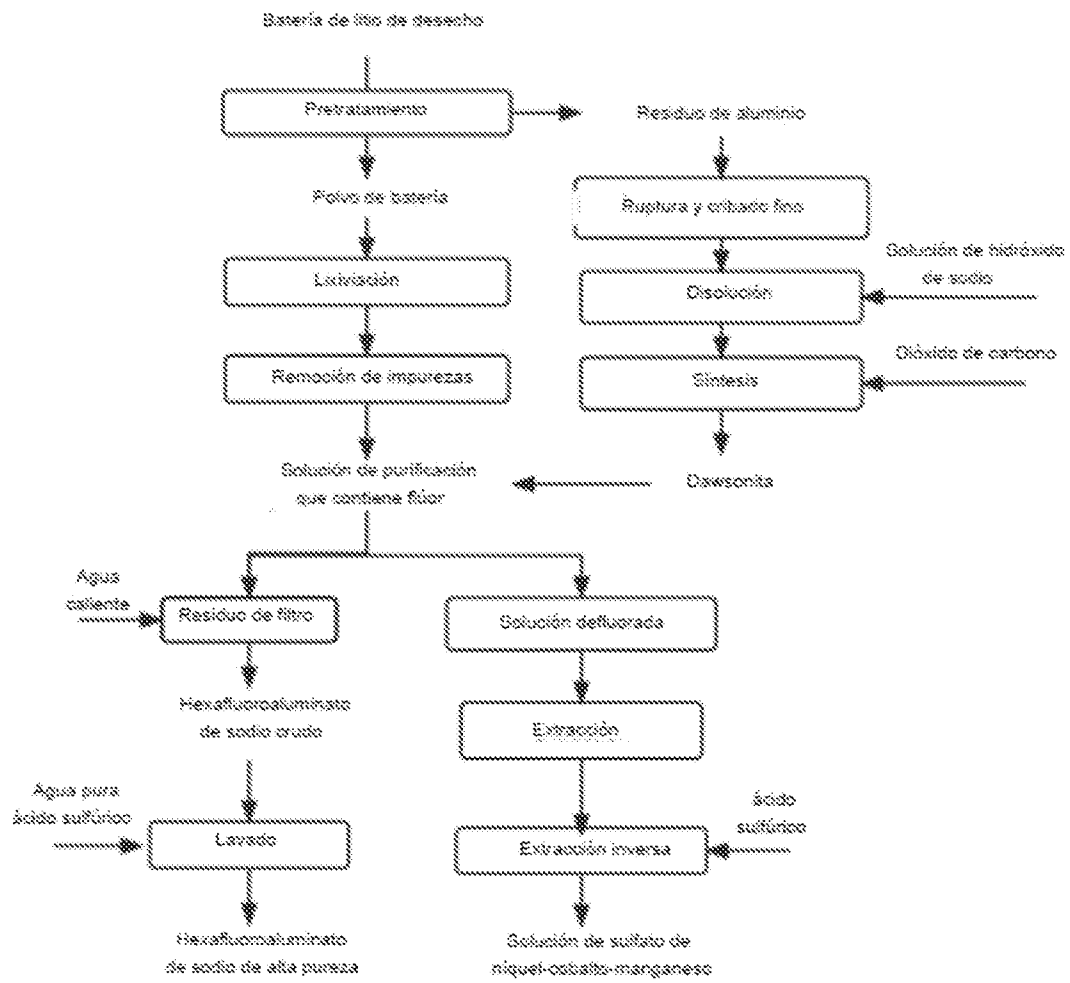


FIGURA 1