

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 207**

51 Int. Cl.:

C01D 5/18 (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01)
C01D 15/08 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 23/06 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2017** **PCT/US2017/060794**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.05.2018** **WO18089595**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2017** **E 17870326 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3538489**

54 Título: **Procesamiento de licores de sulfato/ditionato cobaltoso derivados de recurso de cobalto**

30 Prioridad:

11.11.2016 US 201662421139 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2024

73 Titular/es:

ROCHER MANGANESE, INC. (100.0%)
8825 N 23rd Ave., Suite 100
Phoenix, AZ 85021, US

72 Inventor/es:

CHOW, NORMAN;
JUNG, JOEY CHUNG-YEN;
NACU, ANCA MIHAELA y
WARKENTIN, DOUGLAS DALE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 978 207 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

Procesamiento de licores de sulfato/ditionato cobaltoso derivados de recurso de cobalto

5 **Solicitud previa**

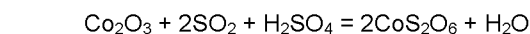
La presente solicitud es una solicitud no provisional que reclama la prioridad de la solicitud provisional nº 62/421.139, presentada el 11 de noviembre de 2016.

10 **Campo técnico**

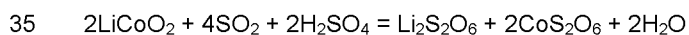
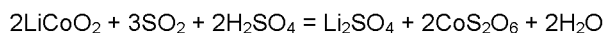
La presente invención se refiere a la recuperación de agua y sales de sulfato de licores que contienen sulfato y ditionato tales como los derivados del procesamiento hidrometalúrgico de material de recurso que contiene cobalto tal como materiales de cátodo de batería de iones de litio.

15 **Antecedentes de la invención**

Es conocido generalmente que puede lixiviarse cobalto de material de recurso de cobalto de valencia superior, tal como óxido de cobalto (III), utilizando un agente reductor tal como dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico, para producir sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso. Esto se describe en las siguientes reacciones:

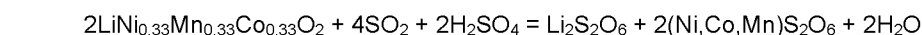
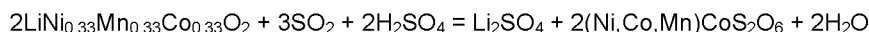
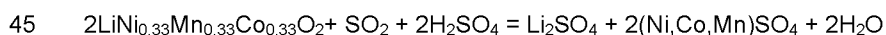


El cobalto presente en material de cátodo de batería de iones de litio recargables está en estado trivalente y se espera que lixivie con dióxido de azufre y ácido sulfúrico. El óxido de cobalto y litio, tal como LiCoO_2 , es un material de cátodo común para baterías de iones de litio de alta energía normalmente utilizadas en dispositivos electrónicos personales que se espera que lixivie según las siguientes reacciones:



El trabajo experimental realizado sobre la lixiviación de óxido de cobalto y litio con dióxido de azufre y ácido sulfúrico confirmó que se lograron extracciones de hasta 100 % de litio y cobalto y que se detectó ditionato en todas las pruebas de lixiviación realizadas.

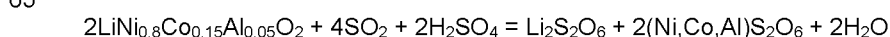
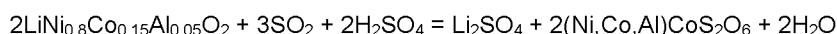
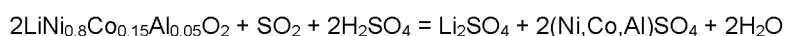
El óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto, tal como $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, es un material de cátodo emergente que presenta tanto una alta energía como una alta potencia adecuado para su utilización en vehículos eléctricos que se espera que lixivie según las siguientes reacciones:



$(\text{Ni,Co,Mn})\text{SO}_4$ y $(\text{Ni,Co,Mn})\text{S}_2\text{O}_6$ representan un sulfato de metal mixto y un ditionato de metal mixto respectivamente.

El trabajo experimental realizado sobre la lixiviación de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto con dióxido de azufre y ácido sulfúrico confirmó que se lograron extracciones de hasta 100 % de litio, níquel, manganeso y cobalto y que se detectó ditionato en todas las pruebas de lixiviación realizadas.

El óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio, tal como $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, es otro material de cátodo emergente que presenta tanto una alta energía como una alta potencia adecuado para su utilización en vehículos eléctricos que se espera que lixivie según las siguientes reacciones:



$(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{SO}_4$ y $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{S}_2\text{O}_6$ representan un sulfato de metal mixto y un ditionato de metal mixto respectivamente.

- 5 El trabajo experimental realizado sobre la lixiviación de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto con dióxido de azufre y ácido sulfúrico confirmó que se lograron extracciones de hasta 100 % de litio, níquel, cobalto y aluminio y que se detectó ditionato en todas las pruebas de lixiviación realizadas.

10 No existe ningún método conocido en la técnica anterior de recuperación de metales valiosos a partir de materiales de cátodo de batería de iones de litio gastados que contienen cobalto que utilice lixiviación reductora con dióxido de azufre al tiempo que trate los ditionatos y recupere el agua de una manera eficiente energéticamente. Aunque la patente US nº 8.460.631 describe el procesamiento de licores que contienen sulfato de manganeso y ditionato de manganeso, que asimismo contienen sulfato de sodio y ditionato de sodio, no resulta obvio a partir de esa invención cómo podrían procesarse sulfato de sodio y ditionato de sodio junto con sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso en presencia o ausencia de sulfato de litio y ditionato de litio. Además, se ha descubierto que el proceso de tratar ditionatos y la recuperación de agua y la recirculación de las disoluciones tratadas de nuevo a la lixiviación de una manera de ciclo cerrado mejora significativamente la recuperación de litio cuando está presente.

Sumario de la invención

20 Por lo tanto una forma de realización de la invención es un procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados del procesamiento de material de recurso de cobalto esencialmente libre de litio, que comprende las etapas de: a. precipitación de cobalto como carbonato cobaltoso en su totalidad o en parte seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración; b. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución; eliminación de cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio; c. calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio para formar sulfato de sodio anhidro, dióxido de azufre y agua (vapor); y d. separación de sulfato de sodio anhidro.

30 Otra forma de realización de la invención es un procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados del procesamiento de material de recurso de cobalto que contiene litio, que comprende las etapas de; a. precipitación de cobalto como carbonato cobaltoso en su totalidad o en parte y litio en su totalidad o en parte como carbonato de litio seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración; b. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución; c. eliminación de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio; y e. separación de sulfato de sodio anhidro.

40 Una forma de realización adicional de la invención es un procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados del procesamiento de material de recurso de cobalto esencialmente libre de litio, que comprende las etapas de: a. precipitación de cobalto como hidróxido cobaltoso en su totalidad o en parte seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración; b. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución; c. eliminación de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio; d. calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio para formar sulfato de sodio anhidro, dióxido de azufre y agua (agua); y e. separación de sulfato de sodio anhidro.

50 Una forma de realización todavía adicional de la invención es un procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados del procesamiento de material de recurso de cobalto que contiene litio, que comprende las etapas de: a. precipitación de cobalto como hidróxido cobaltoso en su totalidad o en parte seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración; b. precipitación de litio como carbonato de litio en su totalidad o en parte del licor con hidróxido cobaltoso separado de a. seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor, por ejemplo, mediante centrifugación; c. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución; d. eliminación de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio; y e. separación de sulfato de sodio anhidro.

Breve descripción de los dibujos

60 Las figuras 1 a 3 ilustran diagramas de flujo del procedimiento para una primera forma de realización de la presente invención, indicando "S" fase sólida e indicando "L" fase líquida.

La figura 1 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una primera forma de realización para tratar óxido de cobalto y litio gastado.

65 La figura 2 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una primera forma de realización para tratar óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto gastado.

La figura 3 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una primera forma de realización para tratar óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio gastado.

5 La figura 4 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una segunda forma de realización para tratar óxido de cobalto y litio gastado.

La figura 5 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una segunda forma de realización para tratar óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto gastado.

10 La figura 6 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una segunda forma de realización para tratar óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio gastado.

15 La figura 7 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una tercera forma de realización para tratar óxido de cobalto y litio gastado.

La figura 8 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una tercera forma de realización para tratar óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto gastado.

20 La figura 9 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para una tercera forma de realización para tratar óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio gastado.

Mejor modo de poner en práctica la invención

25 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para el procesamiento hidrometalúrgico de licores que contienen sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso derivados de la lixiviación con ácido sulfuroso y ácido sulfúrico de material de recurso que contiene óxido de cobalto (III) tal como el recuperado de los materiales de cátodo de batería de iones de litio.

30 Para la forma de realización uno, se hace referencia a las figuras 1-3.

El licor que contiene sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso se trata con carbonato de sodio para formar sólidos de carbonato cobaltoso y un licor que contiene sulfato de sodio y ditionato de sodio.

35 El sulfato de litio y ditionato de litio, si están presentes, precipitarán parcialmente como sólidos de carbonato de litio junto con los sólidos de carbonato cobaltoso.

Los sólidos que contienen carbonato cobaltoso y los sólidos de carbonato de litio, si están presentes, se eliminan del licor tratado con carbonato mediante filtración o centrifugación.

40 Los sólidos que contienen carbonato cobaltoso y los sólidos de carbonato de litio, si están presentes, se lavan para eliminar las impurezas solubles y producir materiales limpios para su reutilización, tal como para materiales de cátodo para baterías de iones de litio.

45 Se trata el filtrado o centrifugado que contiene sulfato de sodio y ditionato de sodio, junto con el sulfato de litio y ditionato de litio restantes, si están presentes, con un cristizador para cristalizar la mayoría de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio.

50 La cristalización puede realizarse enfriando para precipitar (cristalizar) sulfato de sodio decahidratado y ditionato de sodio dihidratado o mediante cristalización de múltiples efectos para precipitar (cristalizar) el sulfato de sodio anhidro y el ditionato de sodio.

55 Los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio se calientan hasta una temperatura suficiente para convertir los cristales de ditionato de sodio en sulfato de sodio y dióxido de azufre y agua reciclables para la lixiviación de material de recurso de cobalto. Las temperaturas para convertir ditionato de sodio en sulfato de sodio y dióxido de azufre son descritas por Chow *et al.*, ("New Developments in the Recovery of Manganese from Lower-grade Resources", Minerals & Metallurgical Processing, vol. 29, n.º 1, febrero de 2012, págs. 70-71).

60 El licor de cristizador, que presenta la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio eliminados y que contiene sulfato de litio y ditionato de litio, si estaba presente litio en el material de recurso, se recicla al circuito de lixiviación para la recuperación adicional de litio y cobalto que no se ha recuperado anteriormente y la reutilización de agua de una manera eficiente energéticamente.

65 Alternativamente, una porción del licor de cristizador, que presenta la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio eliminados y que contiene sulfato de litio y ditionato de litio, si estaba presente litio en el material de recurso, puede hacerse pasar a través de una membrana de nanofiltración para crear una salida de licor libre de sulfato y

ditionato rico en agua para su reciclaje y un concentrado de sulfato de sodio y ditionato de sodio junto con sulfato de litio y ditionato de litio para su reciclaje al cristizador de sulfato de sodio y ditionato de sodio.

Los compuestos que contienen cobalto y litio precipitados pueden utilizarse para fabricar materiales de cátodo para baterías de iones de litio. Esto se realiza generalmente combinando la razón deseada de compuestos que contienen cobalto y litio y realizando un procedimiento de tratamiento térmico sobre la mezcla. Jones *et al.* ("Li_xCoO₂ (0<x≤1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density", Solid State Ionics, 34, 1981, págs. 171-174) describen un método para fabricar materiales de cátodo de óxido de cobalto y litio mediante el tratamiento de compuestos de litio y cobalto. Lu *et al.* ("patente US nº 8.685.565", abril de 2014) describen un método para fabricar óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto mediante el tratamiento de compuestos de litio, níquel, manganeso y cobalto. Kim *et al.* ("Synthesis of High-Density Nickel Cobalt Aluminum Hidroxis by Continuous Coprecipitation Methos", ACS Applied Materials & Interfaces, 4, 2012, págs. 586-589) describen un método para fabricar óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio mediante el tratamiento de compuestos de litio, níquel, cobalto y aluminio. Los fabricantes de baterías comerciales normalmente desarrollan y utilizan sus propios métodos de tratamiento patentados para producir materiales de cátodo para baterías de iones de litio.

La conversión de sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso en sulfato de sodio y ditionato de sodio proporciona nuevos métodos para tratar los ditionatos, aumentar la recuperación de litio y reciclar agua de una manera eficiente energéticamente.

Para la forma de realización dos, se hace referencia a las figuras 4-6.

Se tratan licores que contienen sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso con hidróxido de sodio para formar sólidos de hidróxido cobaltoso y un licor que contiene sulfato de sodio y ditionato de sodio;

se eliminan los sólidos que contienen hidróxido cobaltoso del licor tratado con hidróxido mediante filtración o centrifugación;

se lavan los sólidos que contienen hidróxido cobaltoso para eliminar las impurezas solubles y producir materiales limpios para su reutilización, tal como para materiales de cátodo para baterías de iones de litio;

la adición de carbonato de sodio a la disolución restante precipita parte del litio, si está presente, como carbonato de litio;

se eliminan los sólidos de carbonato de litio del licor tratado con carbonato mediante filtración o centrifugación;

se lavan los sólidos de carbonato de litio para eliminar las impurezas solubles y producir materiales limpios para su reutilización, tal como para materiales de cátodo para baterías de iones de litio;

se trata el filtrado o centrifugado que contiene sulfato de sodio y ditionato de sodio junto con el sulfato de litio y ditionato de litio restantes, si están presentes, con un cristizador para cristalizar la mayoría de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio;

la cristalización puede realizarse enfriando para precipitar (cristalizar) sulfato de sodio decahidratado y ditionato de sodio dihidratado o mediante cristalización de múltiples efectos para precipitar (cristalizar) sulfato de sodio anhidro y ditionato de sodio;

se calientan los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta una temperatura suficiente para convertir cristales de ditionato de sodio en sulfato de sodio y dióxido de azufre y agua reciclables para la lixiviación de material de recurso de cobalto;

el licor de cristizador, que presenta la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio eliminados y que contiene sulfato de litio y ditionato de litio, si estaba presente litio en el material de recurso, se recicla al circuito de lixiviación para la recuperación adicional de litio y cobalto que no se recuperó previamente y la reutilización del agua de una manera eficiente energéticamente.

Alternativamente, una porción del licor de cristizador, que presenta la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio eliminados y que contiene sulfato de litio y ditionato de litio, si estaba presente litio en el material de recurso, puede hacerse pasar a través de una membrana de nanofiltración para crear una salida de licor libre de sulfato y ditionato rico en agua para su reciclaje y un concentrado de sulfato de sodio y ditionato de sodio junto con sulfato de litio y ditionato de litio, si estaba presente litio en el material de recurso, para su reciclaje al cristizador de sulfato de sodio y ditionato de sodio.

Para la forma de realización tres, se hace referencia a las figuras 7-9.

Se tratan licores que contienen sulfato cobaltoso y ditionato cobaltoso con hidróxido de litio para formar sólidos de

hidróxido cobaltoso y un licor que contiene sulfato de litio y ditionato de litio;

el hidróxido de litio puede producirse tratando el carbonato de litio recuperado mediante la operación previa del diagrama de flujo. Wietelmann *et al.* ("Lithium and Lithium Compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013, págs. 24) describen un método de producción de hidróxido de litio haciendo reaccionar carbonato de litio con hidróxido de calcio;

se eliminan los sólidos que contienen hidróxido cobaltoso del licor tratado con hidróxido mediante filtración o centrifugación;

se lavan los sólidos que contienen hidróxido cobaltoso para eliminar las impurezas solubles y producir materiales limpios para su reutilización, tal como para materiales de cátodo para baterías de iones de litio;

la adición de carbonato de sodio a la disolución restante precipita parte del litio, si está presente, como carbonato de litio;

se eliminan los sólidos de carbonato de litio del licor tratado con carbonato mediante filtración o centrifugación;

se lavan los sólidos de carbonato de litio para eliminar las impurezas solubles y producir materiales limpios para su reutilización, tal como para materiales de cátodo para baterías de iones de litio;

se trata el filtrado o centrifugado que contiene sulfato de sodio y ditionato de sodio junto con el sulfato de litio y ditionato de litio restantes, si están presentes, con un cristizador para cristalizar la mayoría de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio;

la cristalización puede realizarse enfriando para precipitar (cristalizar) sulfato de sodio decahidratado y ditionato de sodio dihidratado o mediante cristalización de múltiples efectos para precipitar (cristalizar) el sulfato de sodio anhidro y el ditionato de sodio;

se calientan los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta una temperatura suficiente para convertir los cristales de ditionato de sodio en sulfato de sodio y dióxido de azufre y agua reciclables para la lixiviación de material de recurso de cobalto;

el licor del cristizador, que presenta la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio eliminados y que contiene sulfato de litio y ditionato de litio, si estaba presente litio en el material de recurso, se recicla al circuito de lixiviación para la recuperación adicional de litio y cobalto no recuperados previamente y la reutilización del agua de una manera eficiente energéticamente.

Alternativamente, una porción del licor de cristizador, que presenta la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio eliminados y que contiene sulfato de litio y ditionato de litio, puede hacerse pasar a través de una membrana de nanofiltración para crear una salida de licor libre de sulfato y ditionato rico en agua para su reciclaje y un concentrado de sulfato de sodio y ditionato de sodio junto con sulfato de litio y ditionato de litio para su reciclaje al cristizador de sulfato de sodio y ditionato de sodio.

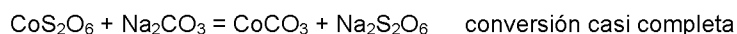
Los compuestos que contienen cobalto y litio precipitados pueden utilizarse para fabricar materiales de cátodo para baterías de iones de litio.

Con respecto a la forma de realización uno para el tratamiento de óxido de cobalto y litio representada en la figura 1, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

En el reactor de lixiviación (12), se combina material de cátodo de batería de iones de litio gastado con la fórmula química LiCoO_2 y se mezcla con reactivo de SO_2 y H_2SO_4 y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o cobalto que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio y cobalto en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de cobalto, ditionato de cobalto, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (20) en el que se añade una disolución de carbonato de sodio y se mezcla para precipitar cobalto y parte del litio disuelto como sólido de carbonato de cobalto y litio y formar una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ conversión parcial

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ conversión parcial

5

La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (14) para separar el carbonato de litio y carbonato de cobalto que se enjuagan para producir un producto recogido (16).

10

El filtrado se transfiere a un cristizador (18) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrifuga o un filtro (22). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (24) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO_2 que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (26) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (28) para producir agua limpia (30) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (32) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (34) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. El producto recogido de carbonato de litio y carbonato de cobalto mixto (16) se trata térmicamente (36) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse carbonato de litio y/o carbonato de cobalto adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio y cobalto antes del tratamiento térmico.

15

20

25

Con respecto a la forma de realización uno para el tratamiento de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto representada en la figura 2, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

30

En el reactor de lixiviación (40), se combinan materiales de cátodo de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto gastados, por ejemplo, con la fórmula química $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ y se mezclan con reactivo de SO_2 y H_2SO_4 y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o níquel y/o manganeso y/o cobalto que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio, níquel, manganeso y cobalto en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene un sulfato de níquel, manganeso y cobalto, ditionato de níquel, manganeso y cobalto, sulfato de litio y ditionato de litio.

35

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (48) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar níquel, manganeso y cobalto y parte del litio disuelto como sólido de carbonato de níquel, manganeso, cobalto y litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

40

Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:

$(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = (\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ conversión casi completa

$(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{S}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = (\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ conversión casi completa

45

$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ conversión parcial

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ conversión parcial

50

La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (42) para separar carbonato de litio y carbonato de níquel, manganeso y cobalto que se enjuagan para producir un producto recogido (44).

55

El filtrado se transfiere a un cristizador (46) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrifuga o un filtro (50). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (52) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO_2 que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (54) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (56) para producir agua limpia (58) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (60) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (62) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. El producto recogido de carbonato de litio y carbonato de níquel, manganeso y cobalto mixto (44) se trata térmicamente (64) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio, níquel, manganeso y/o cobalto adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio, níquel, manganeso y cobalto antes del tratamiento térmico.

60

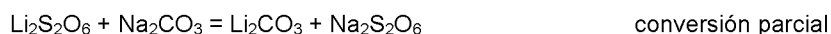
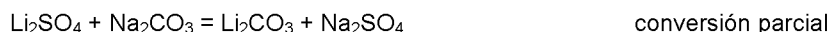
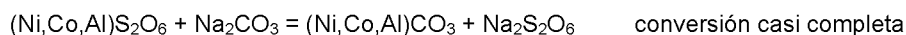
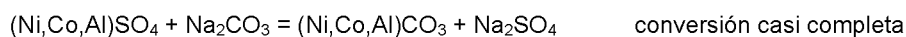
65

Con respecto a la forma de realización uno para el tratamiento de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio representada en la figura 3, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

En el reactor de lixiviación (70), se combinan materiales de cátodo de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio gastados, por ejemplo, con la fórmula química $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ y se mezclan con reactivo de SO_2 y H_2SO_4 y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o níquel y/o cobalto y/o aluminio que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio, níquel, cobalto y aluminio en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene un sulfato de níquel, cobalto y aluminio, ditionato de níquel, cobalto y aluminio, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (78) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar níquel, cobalto y aluminio y parte del litio disuelto como sólido de carbonato de níquel, cobalto, aluminio y litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (72) para separar carbonato de litio y carbonato de níquel, cobalto y aluminio que se enjuagan para producir un producto recogido (74).

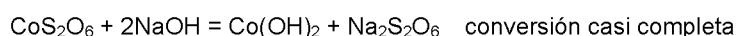
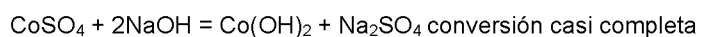
El filtrado se transfiere a un cristizador (76) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (80). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (82) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO_2 que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (84) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (86) para producir agua limpia (88) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (90) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (92) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. El producto recogido de carbonato de litio y carbonato de níquel, cobalto y aluminio mixto (74) se trata térmicamente (94) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio, níquel, cobalto y/o aluminio adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio, níquel, cobalto y aluminio antes del tratamiento térmico.

Con respecto a la forma de realización dos para el tratamiento de óxido de cobalto y litio representada en la figura 4, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

En el reactor de lixiviación (100), se combinan materiales de cátodo de batería de iones de litio gastados con la fórmula química LiCoO_2 y se mezclan con reactivo de SO_2 y H_2SO_4 y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o cobalto que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio y cobalto en disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de cobalto, ditionato de cobalto, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (108) en el que se añade y se mezcla hidróxido de sodio para precipitar selectivamente cobalto como hidróxido de cobalto y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (102) para separar el hidróxido de cobalto que se enjuaga para producir un producto recogido (104).

La disolución filtrada se transfiere a un segundo reactor de precipitación (106) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar parte del litio disuelto como sólido de carbonato de litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

5 La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (118) para separar carbonato de litio que se enjuaga para producir un producto recogido (120).

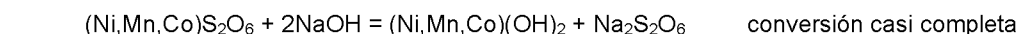
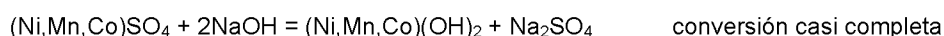
10 El filtrado se transfiere a un cristizador (114) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (116). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (110) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO₂ que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua
15 restantes se recicla (112) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (122) para producir agua limpia (124) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (126, 128) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (130) se recicla de nuevo al
20 cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. Los productos recogidos de carbonato de litio (120) e hidróxido de cobalto (104) se mezclan a la razón deseada de litio y cobalto y se tratan térmicamente (132) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio y/o cobalto adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio y cobalto antes del tratamiento térmico.

25 Con respecto a la forma de realización dos para el tratamiento de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto representada en la figura 5, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

En el reactor de lixiviación (140), se combinan materiales de cátodo de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto
30 gastados, por ejemplo, con la fórmula química $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ y se mezclan con reactivo de SO₂ y H₂SO₄ y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o níquel y/o manganeso y/o cobalto que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio, níquel, manganeso y cobalto en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de níquel, manganeso y cobalto, ditionato de níquel, manganeso y cobalto, sulfato de litio y ditionato de litio.

35 La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (148) en el que se añade y se mezcla hidróxido de sodio para precipitar selectivamente níquel, manganeso y cobalto como hidróxido de níquel, manganeso y cobalto y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

40 Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (142) para separar el hidróxido de níquel, manganeso y cobalto que se enjuaga para producir un producto recogido (144).

50 La disolución filtrada se transfiere a un segundo reactor de precipitación (146) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar parte del litio disuelto como sólido de carbonato de litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (158) para separar el carbonato de litio que se enjuaga para producir un producto recogido (160).

55 El filtrado se transfiere a un cristizador (154) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (156). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (150) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO₂ que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua
60 restantes se recicla (152) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (162) para producir agua limpia (164) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague
65 gastada (166, 168) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (170) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. Los productos recogidos de carbonato de litio

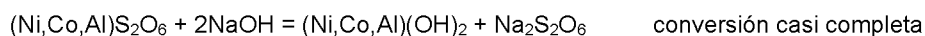
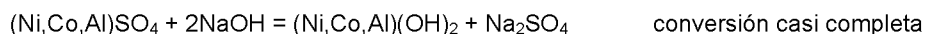
(160) e hidróxido de níquel, manganeso y cobalto (144) se mezclan a la razón deseada de litio, níquel, manganeso y cobalto y se tratan térmicamente (172) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio, níquel, manganeso y/o cobalto adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio, níquel, manganeso y cobalto antes del tratamiento térmico.

Con respecto a la forma de realización dos para el tratamiento de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio representada en la figura 6, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

En el reactor de lixiviación (180), se combinan materiales de cátodo de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio gastados, por ejemplo, con la fórmula química $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ y se mezclan con reactivo de SO_2 y H_2SO_4 y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o níquel y/o cobalto y/o aluminio que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio, níquel, cobalto y aluminio en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de níquel, cobalto y aluminio, ditionato de níquel, cobalto y aluminio, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (188) en el que se añade y se mezcla hidróxido de sodio para precipitar selectivamente níquel, cobalto y aluminio como hidróxido de níquel, cobalto y aluminio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (182) para separar el hidróxido de níquel, cobalto y aluminio que se enjuaga para producir un producto recogido (184).

La disolución filtrada se transfiere a un segundo reactor de precipitación (186) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar parte del litio disuelto como sólido de carbonato de litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (198) para separar el carbonato de litio que se enjuaga para producir un producto recogido (200).

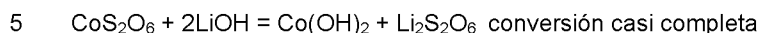
El filtrado se transfiere a un cristizador (194) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (196). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (190) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO_2 que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (192) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (202) para producir agua limpia (204) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (206, 208) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (210) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. Los productos recogidos de carbonato de litio (200) e hidróxido de níquel, cobalto y aluminio (184) se mezclan a la razón deseada de litio, níquel, cobalto y aluminio y se tratan térmicamente (212) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio, níquel, cobalto y/o aluminio adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio, níquel, cobalto y aluminio antes del tratamiento térmico.

Con respecto a la forma de realización tres para el tratamiento de óxido de cobalto y litio representada en la figura 7, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

En el reactor de lixiviación (220), se combina material de cátodo de batería de iones de litio gastado con la fórmula química LiCoO_2 y se mezcla con reactivo de SO_2 y H_2SO_4 y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o cobalto que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio y cobalto en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de cobalto, ditionato de cobalto, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (228) en el que se añade y se mezcla hidróxido de litio para precipitar selectivamente cobalto como hidróxido de cobalto y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio y ditionato de litio.

Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (222) para separar el hidróxido de cobalto que se enjuaga para producir un producto recogido (224).

10 La disolución filtrada se transfiere a un segundo reactor de precipitación (226) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar parte del litio disuelto como sólido de carbonato de litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

15 La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (238) para separar el carbonato de litio que se enjuaga (240). Una porción del carbonato de litio se recogerá como producto (242). La otra porción del carbonato de litio se mezclará adicionalmente con hidróxido de calcio (244) para producir una suspensión que contiene hidróxido de litio disuelto y carbonato de calcio sólido. La suspensión se filtrará (246) para separar el sólido de carbonato de calcio y la disolución de hidróxido de litio que va a reutilizarse para precipitar compuestos de cobalto (228).

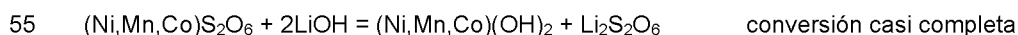
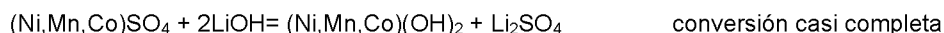
20 El filtrado del segundo filtro (238) se transfiere a un cristizador (234) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (236). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta
25 aproximadamente 120 °C (230) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO₂ que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (232) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (248) para producir agua limpia (250) para enjuagar
30 productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (252, 254) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (256) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. Los productos recogidos de carbonato de litio (242) e hidróxido de cobalto (224) se mezclan a la razón deseada de litio y cobalto y se tratan térmicamente (258) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio y/o cobalto adicionales al producto recogido
35 para lograr la razón deseada de litio y cobalto antes del tratamiento térmico.

Con respecto a la forma de realización tres para el tratamiento de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto representada en la figura 8, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

40 En el reactor de lixiviación (270), se combina material de cátodo de óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto gastado, por ejemplo, con la fórmula química $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ y se mezcla con reactivo de SO₂ y H₂SO₄ y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o níquel y/o manganeso y/o cobalto que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio, níquel, manganeso y cobalto en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de níquel, manganeso y cobalto, ditionato
45 de níquel, manganeso y cobalto, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (278) en el que se añade y se mezcla hidróxido de litio para precipitar selectivamente níquel, manganeso y cobalto como hidróxido de níquel, manganeso y cobalto y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio y ditionato de litio.

50 Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (272) para separar el hidróxido de níquel, manganeso y cobalto que se enjuaga para producir un producto recogido (274).

60 La disolución filtrada se transfiere a un segundo reactor de precipitación (276) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar parte del litio disuelto como sólido de carbonato de litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

65 La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (288) para separar el carbonato de litio que se enjuaga (290). Una porción del carbonato de litio se recogerá como producto (292). La otra porción del carbonato de litio se mezclará adicionalmente con hidróxido de calcio (294) para producir una suspensión que contiene

hidróxido de litio disuelto y carbonato de calcio sólido. La suspensión se filtrará (296) para separar el sólido de carbonato de calcio y la disolución de hidróxido de litio que va a reutilizarse para precipitar compuestos de cobalto (278).

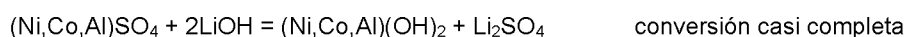
- 5 El filtrado del segundo filtro (288) se transfiere a un cristizador (284) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (286). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (280) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO₂ que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (282) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (298) para producir agua limpia (300) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (302, 304) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (306) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. Los productos recogidos de carbonato de litio (292) e hidróxido de níquel, manganeso y cobalto (274) se mezclan a la razón deseada de litio, níquel, manganeso y cobalto y se tratan térmicamente (308) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio, níquel, manganeso y/o cobalto adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio, níquel, manganeso y cobalto antes del tratamiento térmico.

Con respecto a la forma de realización tres para el tratamiento de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio representada en la figura 9, el diagrama de flujo se describe tal como sigue:

- 25 En el reactor de lixiviación (320), se combina material de cátodo de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio gastado, por ejemplo, con la fórmula química $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ y se mezcla con reactivo de SO₂ y H₂SO₄ y una disolución que contiene agua, y posiblemente litio y/o níquel y/o cobalto y/o aluminio que no se ha recuperado previamente de las últimas fases del diagrama de flujo. Se disuelven litio, níquel, cobalto y aluminio en la disolución produciendo una disolución de lixiviación que contiene sulfato de níquel, cobalto y aluminio, ditionato de níquel, cobalto y aluminio, sulfato de litio y ditionato de litio.

La disolución de lixiviación se transfiere a un reactor de precipitación (328) en el que se añade y se mezcla hidróxido de litio para precipitar selectivamente níquel, cobalto y aluminio como hidróxido de níquel, cobalto y aluminio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio y ditionato de litio.

- 35 Las reacciones de precipitación se producen tal como sigue:



- 40 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{LiOH} = (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})(\text{OH})_2 + \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 \quad \text{conversión casi completa}$

La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (322) para separar el hidróxido de níquel, cobalto y aluminio que se enjuaga para producir un producto recogido (324).

- 45 La disolución filtrada se transfiere a un segundo reactor de precipitación (326) en el que se añade y se mezcla carbonato de sodio para precipitar parte del litio disuelto como sólido de carbonato de litio y formando una disolución que contiene principalmente sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio y ditionato de sodio.

- 50 La suspensión que contiene una mezcla de sólidos y líquidos se filtra (338) para separar el carbonato de litio que se enjuaga (340). Una porción del carbonato de litio se recogerá como producto (342). La otra porción del carbonato de litio se mezclará adicionalmente con hidróxido de calcio (344) para producir una suspensión que contiene hidróxido de litio disuelto y carbonato de calcio sólido. La suspensión se filtrará (346) para separar el sólido de carbonato de calcio y la disolución de hidróxido de litio que va a reutilizarse para precipitar compuestos de níquel, cobalto y aluminio (328).

- 55 El filtrado del segundo filtro (338) se transfiere a un cristizador (334) en el que parte del sulfato de sodio y ditionato de sodio se cristaliza como cristales sólidos mediante cristalización de múltiples efectos o cristalización por enfriamiento. Los cristales sólidos de sulfato de sodio y ditionato de sodio se recogen de la disolución con una centrífuga o un filtro (336). El calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio hasta aproximadamente 120 °C (330) descompone el ditionato de sodio en subproducto de sulfato de sodio y SO₂ que pueden reciclarse a la lixiviación. La disolución madre que contiene el sulfato de litio, ditionato de litio, sulfato de sodio, ditionato de sodio y agua restantes se recicla (332) de nuevo a la lixiviación para minimizar el consumo de agua y maximizar la recuperación de litio del diagrama de flujo global. Alternativamente, una porción de la disolución madre puede tratarse mediante nanofiltración (348) para producir agua limpia (350) para enjuagar productos y la reutilización del agua de enjuague gastada (352, 354) de nuevo a la lixiviación. El concentrado de la nanofiltración (356) se recicla de nuevo al cristizador para maximizar la recuperación de sulfato de sodio. Los

productos recogidos de carbonato de litio (342) e hidróxido de níquel, cobalto y aluminio (324) se mezclan a la razón deseada de litio, níquel, cobalto y aluminio y se tratan térmicamente (358) para fabricar nuevos compuestos de cátodo para su utilización en baterías de iones de litio. Si se requiere, pueden añadirse compuestos de litio, níquel, cobalto y/o aluminio adicionales al producto recogido para lograr la razón deseada de litio, níquel, cobalto y aluminio antes del tratamiento térmico.

Ejemplos que ilustran la invención:

1. Óxido de cobalto y litio lixiviado con dióxido de azufre y ácido sulfúrico (prueba nº LT4)

Se utilizó óxido de cobalto y litio que consiste en la fórmula química LiCoO_2 (Alfa Aesar) para este trabajo. La lixiviación se realizó mezclando 25 gramos de LiCoO_2 con 250 ml de ácido sulfúrico 2 molar. Se roció continuamente gas dióxido de azufre en la disolución de lixiviación para mantener un potencial de oxidación-reducción (ORP) de ≤ 400 mV. El recipiente de lixiviación consistía en un matraz de fondo redondo de tres bocas, y se realizó agitación con una barra agitadora magnética. Una boca del matraz se utilizó para monitorizar ORP, se añadió un condensador a otra boca para condensar los vapores de nuevo en el recipiente y la otra boca se utilizó para medir la temperatura. El experimento se realizó sin control de temperatura. Se determinó que la lixiviación era exotérmica ya que la temperatura se elevó hasta tanto como 71 °C después de 5 minutos de lixiviación y enfriamiento adicional hasta 21 °C después de 120 minutos de experimentación. El análisis de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) de las disoluciones mostró que se extrajeron el 100 % del litio y el cobalto después de 5 minutos de lixiviación.

2. Óxido de cobalto y litio lixiviado con metabisulfito y ácido sulfúrico (prueba nº LT6)

La lixiviación se realizó mezclando 12.5 gramos de LiCoO_2 con 250 ml de ácido sulfúrico 2 molar y metabisulfito de sodio 0.67 molar. El recipiente de lixiviación consistía en un matraz de fondo redondo de tres bocas, y se realizó agitación con una barra agitadora magnética. Una boca del matraz se utilizó para monitorizar ORP, se añadió un condensador a otra boca para condensar los vapores de nuevo en el recipiente y la otra boca se utilizó para medir la temperatura. El experimento se realizó sin control de temperatura. Se determinó que la lixiviación era exotérmica ya que la temperatura se elevó hasta tanto como 60 °C después de 5 minutos de lixiviación y enfriamiento adicional hasta 25 °C después de 120 minutos de experimentación. El análisis de ICP de las disoluciones mostró que se extrajo 100 % del litio y el cobalto después de 5 minutos de lixiviación.

3. Precipitación de cobalto y litio como carbonato cobaltoso y carbonato de litio (prueba nº PTCL1)

Se preparó una disolución de 200 ml que contenía litio 5.59 g/l litio y cobalto 50.01 g/l, a pH 1.59, lixiviando óxido de cobalto y litio con dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo 31.83 gramos de carbonato de sodio anhidro (que se calcula que es 1.2 veces la cantidad estequiométrica de carbonato de sodio requerida para precipitar todo el litio y cobalto como carbonato). A continuación, se añade hidróxido de sodio 10 molar para elevar el pH hasta 11.14. La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 1000 ml con un agitador superior. Se filtró la suspensión; se recogieron 35.33 gramos de residuo y 118 ml de filtrado. Se observó evaporación. Se lavó el residuo con disolución saturada de carbonato de litio, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que 100 % del cobalto y 82.11% del litio precipitaron como un carbonato de cobalto y litio mixto.

4. Precipitación de cobalto como hidróxido cobaltoso (prueba nº PTC3-2)

Se preparó una disolución de 450 ml que contenía litio 5.59 g/l y cobalto 50.01 g/l, a pH 1.59, lixiviando óxido de cobalto y litio con dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo lentamente hidróxido de sodio 10 molar para elevar el pH hasta 10.61 para precipitar cobalto. La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 1000 ml con un agitador superior. Se filtró la suspensión; se recogieron 46.48 gramos de residuo y 390 ml de filtrado. Se lavó el residuo con agua desionizada, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que 100 % del cobalto precipitó selectivamente como hidróxido de cobalto de la disolución que contenía litio y cobalto. El residuo final contenía una cantidad traza de litio (aproximadamente 0.0292 %) que probablemente podría purificarse adicionalmente mediante enjuague adicional.

5. Precipitación de litio como carbonato de litio (prueba nº PTL 3-2)

Se utilizó una disolución de 385 ml restante del filtrado después de la prueba nº PTC3-2 anterior para esta prueba. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo 25 gramos de carbonato de sodio monohidratado (que se calcula que es 1.2 veces la cantidad estequiométrica requerida para precipitar todo el litio como carbonato de litio en la disolución). La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 1000 ml con un mezclador superior. Se filtró la suspensión; se recogieron 7.82 gramos de residuo y 318 ml de filtrado. Se lavó el residuo con disolución saturada de carbonato de litio, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indica que 53.9 % del litio precipitó como carbonato de litio.

6. Generación de ditionato a partir de la lixiviación de óxido de cobalto y litio lixiviado con dióxido de azufre y ácido sulfúrico.

Se utilizó óxido de cobalto y litio que consiste en la fórmula química LiCoO_2 (Alfa Aesar) para este trabajo. Se realizaron varios experimentos de lixiviación mezclando un intervalo de 36 a 50 gramos de LiCoO_2 con 250 ml de ácido sulfúrico que oscila entre una concentración de 0.8 molar y 1.5 molar. Se roció continuamente gas dióxido de azufre en la disolución de lixiviación. El intervalo de potencial de oxidación-reducción (ORP) final sometido a prueba estaba entre 102 mV y 401 mV. El recipiente de lixiviación consistía en un matraz de fondo redondo de tres bocas, y se realizó agitación con una barra agitadora magnética. Una boca del matraz se utilizó para monitorizar ORP, se añadió un condensador a otra boca para condensar los vapores de nuevo en el recipiente y la otra boca se utilizó para medir la temperatura. El experimento se realizó sin control de temperatura. Después de lixiviar durante 120 minutos, se retiraron unas muestras para el análisis de ditionato mediante cromatografía iónica. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1.

Número de la prueba	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (mg/l)
LT 18	27150
LT 19	30294
LT 20	15207
LT 21	23069
LT 22	13290
LT 23	30953
LT 24	19951
LT 25	9260
LT 26	10386

7. Pruebas de ciclo cerrado para tratar óxido de cobalto y litio

Se utilizó óxido de cobalto y litio que consiste en la fórmula química LiCoO_2 (Alfa Aesar) para este trabajo. Se procesó óxido de cobalto y litio de una manera de ciclo cerrado para simular las operaciones unitarias principales en el diagrama de flujo descrito en la forma de realización dos. Las pruebas de ciclo cerrado demuestran la eliminación de sulfato y ditionato del circuito, lo que permite que el litio y el agua no recuperados al final del diagrama de flujo del ciclo previo se recirculen al extremo delantero del diagrama de flujo del ciclo posterior para su recuperación.

La condición de lixiviación consiste en control del pH a aproximadamente 1.5; H_2SO_4 1.2 M en el cabezal de lixiviación; densidad de pulpa de 8 %; y ahorro de SO_2 con un ORP objetivo de 350 mV. Para cada fase de lixiviación dentro de 4 ciclos, todos los sólidos del cabezal desaparecieron visualmente después de 2 horas de lixiviación reductora con SO_2 .

El lixiviado de la fase de lixiviación previa se ajusta a pH 11 mediante NaOH 10 M para precipitar el cobalto disuelto como $\text{Co}(\text{OH})_2$. Entonces siguieron 2 etapas de lavado del repulpado y filtración. Se secaron los sólidos húmedos a 60 °C.

Entonces se mezcló el filtrado de la etapa previa con 1.2 veces estequiométricas de Na_2CO_3 con respecto a la concentración de litio medida por ICP. Entonces se calentó la disolución mixta hasta 95 °C durante 30 minutos antes de separar por filtración el precipitado de Li_2CO_3 . Se lavó el precipitado con Li_2CO_3 saturado a 95 °C. Excepto para el ciclo cerrado nº 1, todas las disoluciones de lavado de Li_2CO_3 saturado se prepararon mediante sólidos de Li_2CO_3 generados a partir del ciclo previo. En el ciclo cerrado, se espera que se acumule litio en la disolución dando como resultado un aumento de la recuperación de Li. Los resultados del ICP y el cálculo confirmaron esta conclusión. En la tabla 2 se muestra la recuperación de litio calculada para cada ciclo del diagrama de flujo.

Tabla 2.

Ciclo cerrado nº	% de recuperación de litio
1	32 %
2	36 %
3	68 %
4	76 %

El filtrado de la etapa previa que contiene una mezcla de sulfato de sodio, ditionato de sodio y disolución de ion litio no recuperado se enfría hasta 5 °C durante 2 horas con mezclado suave con un mezclador superior para cristalizar sulfato de sodio decahidratado y ditionato de sodio dihidratado. Se recogieron los cristales mediante filtración y se secaron a 60 °C para recoger cristales anhidros. En la tabla 3 se muestra el peso de los cristales secos para los ciclos 1 a 4.

Tabla 3.

Ciclo cerrado nº	Peso de los cristales secos (g)
1	26.16
2	59.77
3	78.50
4	74.25

5 En el ejemplo 20 se describe un ejemplo de una etapa de nanofiltración.

8. Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto lixiviado con dióxido de azufre y ácido sulfúrico (prueba n.º NMC3-5)

10 Se utilizó óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto que consiste en la fórmula química $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (Sigma Aldrich) para este trabajo. La lixiviación se realizó mezclando 30 gramos de $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ con 255 ml de ácido sulfúrico 1.2 molar. Se roció continuamente gas dióxido de azufre en la disolución de lixiviación para mantener un potencial de oxidación-reducción (ORP) de = 550 mV. El recipiente de lixiviación consistía en un matraz de fondo redondo de tres bocas, y se realizó agitación con una barra agitadora magnética. Una boca del matraz se utilizó para monitorizar ORP, se añadió un condensador a otra boca para condensar los vapores de nuevo en el recipiente y la otra boca se utilizó para medir la temperatura. El experimento se realizó sin control de temperatura. Se determinó que la lixiviación era exotérmica ya que la temperatura se elevó hasta tanto como 66 °C después de 30 minutos de lixiviación y enfriamiento adicional hasta 28 °C después de 120 minutos de experimentación. El análisis de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) de las disoluciones mostró que se extrajo el 100 % del litio, níquel, manganeso y cobalto después de 120 minutos de lixiviación. El análisis de cromatografía iónica mostró que la disolución de lixiviación final contenía ditionato 24.1 g/l.

9. Precipitación de níquel, manganeso y cobalto como $(\text{Ni,Mn,Co})(\text{OH})_2$ con NaOH (prueba n.º NMC-2-PTC 11)

25 Se preparó una disolución de 200 ml que contenía litio 7.71 g/l, níquel 19.83 g/l, manganeso 18.09 g/l y cobalto 19.38 g/l, a pH 0.8, lixiviando óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto con dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo lentamente hidróxido de sodio 10 molar para elevar el pH hasta 10.70 para precipitar níquel, manganeso y cobalto. La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético. Se filtró la suspensión. Se recogieron 18.70 gramos de residuo seco y 140 ml de filtrado. Se lavó el residuo con agua desionizada, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que precipitaron 100 % del níquel, 100 % del manganeso y 100 % del cobalto como hidróxido de metal de la disolución que contenía litio, níquel, manganeso y cobalto. El residuo final contenía una pequeña cantidad de litio (aproximadamente 0.155 %) que probablemente podría purificarse además mediante enjuague adicional.

35 10. Precipitación de litio como carbonato de litio tras la precipitación con hidróxido de níquel, manganeso y cobalto con NaOH (prueba n.º NMC-2-PTL 11)

40 Se utilizaron los remanentes del filtrado después de la prueba n.º NMC-2-PTC-11 para esta prueba. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo 14.12 gramos de carbonato de sodio (que se calcula que es 1.2 veces la cantidad estequiométrica requerida para precipitar todo el litio como carbonato de litio en la disolución). La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético a 95 °C durante 15 minutos. Se filtró la suspensión; se recogieron 2.39 gramos de residuo seco y 130 ml de filtrado. Se lavó el residuo con disolución saturada de carbonato de litio, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indica que 34.6 % del litio precipitó como carbonato de litio.

45 11. Precipitación de níquel, manganeso y cobalto como $(\text{Ni,Mn,Co})(\text{OH})_2$ con LiOH (prueba n.º NMC-2-CT-PTC 3)

50 Se preparó una disolución de 200 ml que contenía litio 7.30 g/l, níquel 18.27 g/l, manganeso 17.05 g/l y cobalto 18.24 g/l, a pH 0.66, lixiviando óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto con dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo lentamente hidróxido de litio 3.34 molar para elevar el pH hasta 11.07 para precipitar níquel, manganeso y cobalto. La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético. Se filtró la suspensión; se recogieron 18.24 gramos de residuo y 206 ml de filtrado. Se lavó el residuo con agua desionizada, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que precipitaron 100 % del níquel, 100 % del manganeso y 100 % del cobalto como hidróxido de metal de la disolución que contenía litio, níquel, manganeso y cobalto. El residuo final contenía una pequeña cantidad de litio (aproximadamente 0.787 %) que probablemente podría purificarse además mediante enjuague adicional.

55 12. Precipitación de litio como carbonato de litio tras la precipitación con hidróxido de níquel, manganeso y cobalto con LiOH (prueba n.º NMC-2-CT-PTL 3)

60 Se utilizaron los remanentes del filtrado después de la prueba n.º NMC-2-CT-PTC3 para esta prueba. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo 27.74 gramos de carbonato de sodio (que se calcula que es 1.2 veces la

cantidad estequiométrica requerida para precipitar todo el litio como carbonato en la disolución). La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético a 95 °C durante 15 minutos. Se filtró la suspensión; se recogieron 12.12 gramos de residuo seco y 184 ml de filtrado. Se lavó el residuo con disolución saturada de carbonato de litio, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indica que 49.8 % del litio precipitó como carbonato de litio.

13. Pruebas de ciclo cerrado para tratar óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto

Se utilizó óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto que consistía en la fórmula química $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (Sigma Aldrich) para este trabajo. Se procesó óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto de una manera de ciclo cerrado para simular las operaciones unitarias principales en el diagrama de flujo descrito en la forma de realización tres. Las pruebas de ciclo cerrado demuestran la eliminación de sulfato y ditionato del circuito, lo que permite que el litio y el agua no recuperados al final del diagrama de flujo del ciclo previo se recirculen al extremo delantero del diagrama de flujo del ciclo posterior para su recuperación.

La condición de lixiviación consiste en tratar 100 g de muestra con control de pH a aproximadamente 1.5; H_2SO_4 1.5 M en el cabezal de lixiviación; densidad de pulpa de 10 %; y ahorro de SO_2 con un ORP objetivo de 550 mV. Para cada fase de lixiviación dentro de 4 ciclos, los sólidos del cabezal desaparecieron visualmente después de 2 horas de lixiviación reductora con SO_2 .

El lixiviado de la fase de lixiviación previa se ajusta a pH 11 mediante LiOH saturado para precipitar el níquel, manganeso y cobalto disueltos como $(\text{Ni,Mn,Co})(\text{OH})_2$. Entonces siguieron dos etapas de lavado del repulpado y filtración. Se secaron los sólidos húmedos a 60 °C.

Entonces se mezcló el filtrado de la etapa previa con 1.0 veces estequiométricas de Na_2CO_3 con respecto a la concentración de litio medida por ICP. Entonces se calentó la disolución mixta hasta 95 °C durante 30 minutos antes de separar por filtración el precipitado de Li_2CO_3 . Se lavó el precipitado con Li_2CO_3 saturado a 95 °C. Excepto para el ciclo cerrado n° 1, todas las disoluciones de lavado de Li_2CO_3 saturado se prepararon mediante sólidos de Li_2CO_3 generados a partir del ciclo previo. En el ciclo cerrado, se espera que se acumule litio en la disolución dando como resultado un aumento de la recuperación de Li. Los resultados del ICP y el cálculo confirmaron esta conclusión. En la tabla 4 se muestra la recuperación de litio calculada para cada ciclo del diagrama de flujo.

Tabla 4.

Ciclo cerrado n°	% de recuperación de litio
1	47 %
2	67 %
3	78 %
4	100 %

El filtrado de la etapa previa que contiene una mezcla de sulfato de sodio, ditionato de sodio y disolución de ion litio no recuperado se enfrió hasta 5 °C durante 2 horas con mezclado suave utilizando un mezclador superior para cristalizar sulfato de sodio decahidratado y ditionato de sodio dihidratado. Se recogieron los cristales mediante filtración y se secaron a 60 °C para recoger cristales anhidros. En la tabla 5 se muestran los pesos de los cristales secos para los ciclos 1 a 4.

Tabla 5.

Ciclo cerrado n°	Peso de los cristales secos (g)
1	53.22
2	108.29
3	71.75
4	236.11

En el ejemplo 20 se describe un ejemplo de una etapa de nanofiltración.

14. Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio lixiviado con dióxido de azufre y ácido sulfúrico (prueba n° NCA-LT8)

Se utilizó óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio que consiste en la fórmula química $\text{LiNi}_{0.08}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (MTI Corp.) para este trabajo. La lixiviación se realizó mezclando 30 gramos de $\text{LiNi}_{0.08}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ con 245 ml de ácido sulfúrico 1.2 molar. Se roció continuamente gas dióxido de azufre en la disolución de lixiviación para mantener un potencial de oxidación-reducción (ORP) de = 550 mV. El recipiente de lixiviación consistía en un reactor de vidrio de cuatro bocas, y se realizó agitación con un mezclador superior. Una boca del matraz se utilizó para monitorizar ORP, se añadió un condensador a otra boca para condensar los vapores de nuevo en el recipiente, la otra boca se utilizó para medir la temperatura y la boca final para el mezclador superior. El experimento se realizó sin control

de temperatura. Se determinó que la lixiviación era exotérmica ya que la temperatura se elevó hasta tanto como 88 °C después de 30 minutos de lixiviación y enfriamiento adicional hasta 50 °C después de 120 minutos de experimentación. El análisis de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) de las disoluciones mostró que se extrajo 100 % del litio, níquel, cobalto y aluminio después de 120 minutos de lixiviación. El análisis de cromatografía iónica mostró que la disolución de lixiviación final contenía 11.3 g/l de ditionato.

15. Precipitación de níquel, cobalto y aluminio como (Ni,Co,Al)(OH)₂ con NaOH (prueba n° NCA-PTC 1)

Se preparó una disolución de 200 ml que contenía litio 8.63 g/l, níquel 57.82 g/l, cobalto 10.54 g/l y aluminio 1.17 g/l, a pH 1.06, lixiviando óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio con dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo lentamente hidróxido de sodio 10 molar para elevar el pH hasta 11.09 para precipitar níquel, cobalto y aluminio. La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético. Se filtró la suspensión. Se recogieron 27.15 gramos de residuo seco y 135 ml de filtrado. Se lavó el residuo con agua desionizada, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que precipitaron 100 % del níquel, 100 % del manganeso y 100 % del cobalto como hidróxido de metal de la disolución que contenía litio, níquel, manganeso y cobalto. El residuo final contenía una pequeña cantidad de litio (aproximadamente 0.078 %) que probablemente podría purificarse además mediante enjuague adicional.

16. Precipitación de litio como carbonato de litio tras la precipitación con hidróxido de níquel, cobalto y aluminio con NaOH (prueba n° NCA-PTL 1)

Se utilizaron los remanentes del filtrado después de la prueba n° NCA-PTL 1 para esta prueba. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo 15.82 gramos de carbonato de sodio (que se calcula que es 1.2 veces la cantidad estequiométrica requerida para precipitar todo el litio como carbonato en la disolución). La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético a 95 °C durante 15 minutos. Se filtró la suspensión; se recogieron 2.88 gramos de residuo seco y 125 ml de filtrado. Se lavó el residuo con disolución saturada de carbonato de litio, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que 31.5 % del litio precipitó como carbonato de litio.

17. Precipitación de níquel, cobalto y aluminio como (Ni,Co,Al)(OH)₂ con LiOH (prueba n° NCA-CT-PTC 2)

Se preparó una disolución de 200 ml que contenía litio 6.64 g/l, níquel 46.84 g/l, cobalto 8.45 g/l y aluminio 0.89 g/l, a pH 0.35, lixiviando óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio con dióxido de azufre en combinación con ácido sulfúrico. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo lentamente hidróxido de litio 4.44 molar para elevar el pH hasta 11.03 para precipitar níquel, cobalto y aluminio. La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético. Se filtró la suspensión; se recogieron 18.55 gramos de residuo y 202 ml de filtrado. Se lavó el residuo con agua desionizada, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indicó que precipitaron 100 % del níquel, 100 % del cobalto y 100 % del aluminio como hidróxido de metal de la disolución que contenía litio, níquel, cobalto y aluminio. El residuo final contenía una pequeña cantidad de litio (aproximadamente 0.648 %) que probablemente podría purificarse además mediante enjuague adicional.

18. Precipitación de litio como carbonato de litio tras la precipitación con hidróxido de níquel, cobalto y aluminio con LiOH (prueba n° NCA-CT-PTL 2)

Se utilizaron los remanentes del filtrado después de la prueba n° NCA-CT-PTC 2 para esta prueba. Se realizó una prueba de precipitación añadiendo 27.31 gramos de carbonato de sodio (que se calcula que es 1.0 veces la cantidad estequiométrica requerida para precipitar todo el litio como carbonato en la disolución). La prueba se realizó en un vaso de precipitados de 500 ml con un agitador magnético a 95 °C durante 15 minutos. Se filtró la suspensión; se recogieron 14.04 gramos de residuo seco y 185 ml de filtrado. Se lavó el residuo con disolución saturada de carbonato de litio, volvió a filtrarse y se secó. El análisis del residuo indica que 55.97 % del litio precipitó como carbonato de litio.

19. Pruebas de ciclo cerrado para tratar óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio

Se utilizó óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio que consiste en la fórmula química $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (MTI Corp.) para este trabajo. Se procesó óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio de una manera de ciclo cerrado para simular las operaciones unitarias principales en el diagrama de flujo descrito en la forma de realización tres. Las pruebas de ciclo cerrado demuestran la eliminación de sulfato y ditionato del circuito, lo que permite que se recicle el litio y el agua no recuperados al final del diagrama de flujo del ciclo previo al extremo delantero del diagrama de flujo del ciclo posterior para su recuperación.

La lixiviación consistía en tratar 400 g de muestra con control de pH a aproximadamente 1.5; H_2SO_4 1.2 M en el cabezal de lixiviación; densidad de pulpa de 10 %; y ahorro de SO_2 con un ORP objetivo de 550 mV. Para cada fase de lixiviación dentro de 7 ciclos, los sólidos del cabezal desaparecieron visualmente después de 2 horas de lixiviación reductora con SO_2 .

El lixiviado de la fase de lixiviación previa se ajustó a pH 10.5 mediante LiOH saturado para precipitar el níquel, cobalto y aluminio disueltos como $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})(\text{OH})_2$. Entonces siguieron dos etapas de lavado del repulpado y filtración. Se secaron los sólidos húmedos a 60 °C.

Entonces se mezcló el filtrado de la etapa previa con 1.2 veces estequiométricas de Na_2CO_3 con respecto a la concentración de litio medida por ICP. Entonces se calentó la disolución mixta hasta 95 °C durante 30 minutos antes de separar por filtración el precipitado de Li_2CO_3 . Se lavó el precipitado con Li_2CO_3 saturado a 95 °C. Con la excepción del ciclo cerrado n° 1, todas las disoluciones de lavado de Li_2CO_3 saturado se prepararon mediante sólidos de Li_2CO_3 generados a partir del ciclo previo. En el ciclo cerrado, se esperaba que se acumulara litio en la disolución dando como resultado un aumento de la recuperación de Li. Los resultados del ICP y el cálculo confirmaron esta conclusión. En la tabla 6 se muestra la recuperación de litio calculada para cada ciclo del diagrama de flujo.

Tabla 6.

Ciclo cerrado n°	% de recuperación de litio
1	51 %
2	62 %
3	69 %
4	70 %
5	80 %
6	86 %
7	100 %

El filtrado de la etapa previa que contiene una mezcla de sulfato de sodio, ditionato de sodio y disolución de ion litio no recuperado se enfrió hasta 5 °C durante 2 horas con mezclado suave con un mezclador superior para cristalizar sulfato de sodio decahidratado y ditionato de sodio dihidratado. Se recogieron los cristales mediante filtración y se secaron a 60 °C para recoger cristales anhidros. En la tabla 7 se muestran los pesos de los cristales secos para los ciclos 1 a 4.

Tabla 7.

Ciclo cerrado n°	Peso de los cristales secos (g)
1	67.9
2	185.3
3	161.4
4	175.0
5	218.7
6	109.3
7	205.6

En el ejemplo 20 se describe un ejemplo de una etapa de nanofiltración.

20. Nanofiltración

Se realizó una prueba de nanofiltración bombeando una disolución de alimentación que contenía sulfato 32.23 g/l y ditionato 24.0 a través de una membrana de nanofiltración Dow Filmtec NF270-400. La velocidad de flujo de alimentación se estableció en 5.65 l/min. La presión en la entrada de la membrana se midió a 29.1 Bar. La presión en la salida del concentrado se midió a 28.5 Bar. La velocidad de flujo del permeado a través de la membrana se midió a 0.65 l/min. Se recogió una muestra del permeado y se midió el sulfato como 2.30 g/l y ditionato como 2.84 g/l mediante cromatografía iónica. La velocidad de flujo del concentrado se calculó como 5.0 l/min. Se calculó que el concentrado contenía sulfato 36.13 g/l y ditionato 26.80 g/l. Se calculó que el rechazo de sulfato era de 92.2 % y se calculó que el rechazo del ditionato era de 85.5 %.

Aunque una forma de realización preferida de la invención se ha dado a conocer a título ilustrativo, debe apreciarse que pueden incorporarse diversos cambios, modificaciones y sustituciones en la forma de realización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados de procesar material de recurso de cobalto esencialmente libre de litio, que comprende las etapas de:
 - a. precipitación de cobalto como carbonato cobaltoso en su totalidad o en parte seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor mediante centrifugación o filtración;
 - b. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución;
 - c. eliminación de cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio;
 - d. calentamiento de cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio para formar sulfato de sodio anhidro, dióxido de azufre y agua en forma de vapor; y
 - e. separación de sulfato de sodio anhidro.
2. Procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados de procesar material de recurso de cobalto que contiene litio, que comprende las etapas de:
 - a. precipitación de cobalto como carbonato cobaltoso en su totalidad o en parte y litio en su totalidad o en parte como carbonato de litio seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor mediante centrifugación o filtración;
 - b. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución;
 - c. eliminación de cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio; y
 - d. calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio para formar sulfato de sodio anhidro, dióxido de azufre y agua en forma de vapor; y
 - e. separación de sulfato de sodio anhidro.
3. Procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados de procesar material de recurso de cobalto esencialmente libre de litio, que comprende las etapas de:
 - a. precipitación de cobalto como hidróxido cobaltoso en su totalidad o en parte seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor mediante centrifugación o filtración;
 - b. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución;
 - c. eliminación de cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio;
 - d. calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio para formar sulfato de sodio anhidro, dióxido de azufre y agua en forma de vapor; y
 - e. separación de sulfato de sodio anhidro.
4. Procedimiento de eliminación y/o reciclaje de agua a partir de licores que contienen sulfato de sodio y/o ditionato de sodio derivados de procesar material de recurso de cobalto que contiene litio, que comprende las etapas de:
 - a. precipitación de cobalto como hidróxido cobaltoso en su totalidad o en parte seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor mediante centrifugación o filtración;
 - b. precipitación de litio como carbonato de litio en su totalidad o en parte del licor separado de hidróxido cobaltoso de a. seguido por su eliminación en su totalidad o en parte del licor por ejemplo mediante centrifugación;
 - c. cristalización de sulfato de sodio y ditionato de sodio para separar la mayoría del sulfato de sodio y ditionato de sodio de la disolución;

- d. calentamiento de los cristales de sulfato de sodio y ditionato de sodio para formar sulfato de sodio anhidro, dióxido de azufre y agua en forma de vapor; y
 - e. separación de sulfato de sodio anhidro.
- 5
- 5. Procedimiento según la reivindicación 2, que incluye la presencia de manganeso en el procedimiento.
 - 6. Procedimiento según la reivindicación 4, que incluye la presencia de manganeso en el procedimiento.
- 10
- 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que se recupera manganeso como carbonato de manganeso.
 - 8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que se recupera manganeso como hidróxido de manganeso.
- 15
- 9. Procedimiento según la reivindicación 2, que incluye la presencia de níquel en el procedimiento.
 - 10. Procedimiento según la reivindicación 4, que incluye la presencia de níquel en el procedimiento.
 - 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que se recupera níquel como carbonato de níquel.
- 20
- 12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se recupera níquel como hidróxido de níquel.
 - 13. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material de recurso de cobalto contiene material de cátodo de batería de iones de litio.
- 25
- 14. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el material de recurso de cobalto contiene material de cátodo de batería de iones de litio.

Figura 1

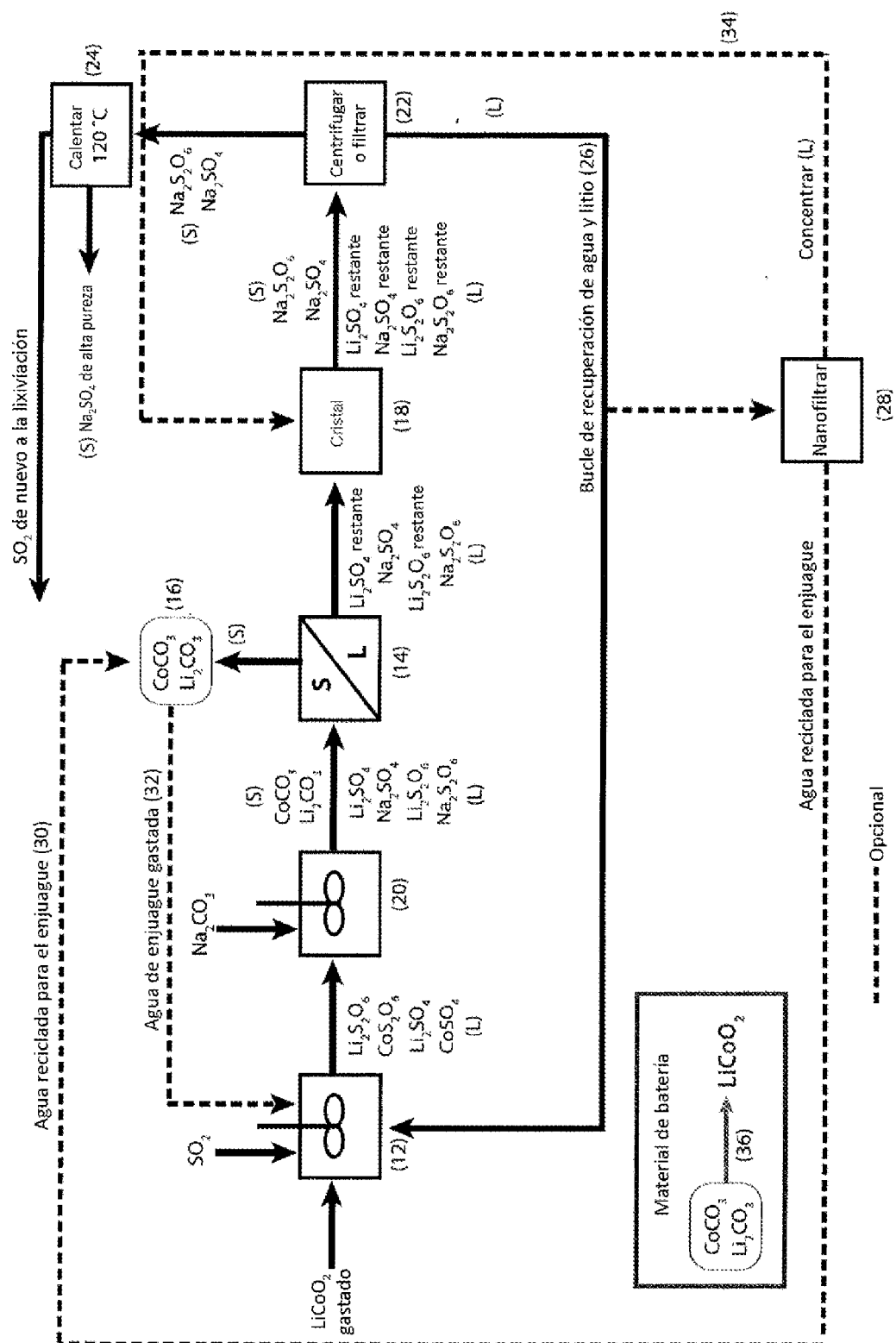


Figura 2

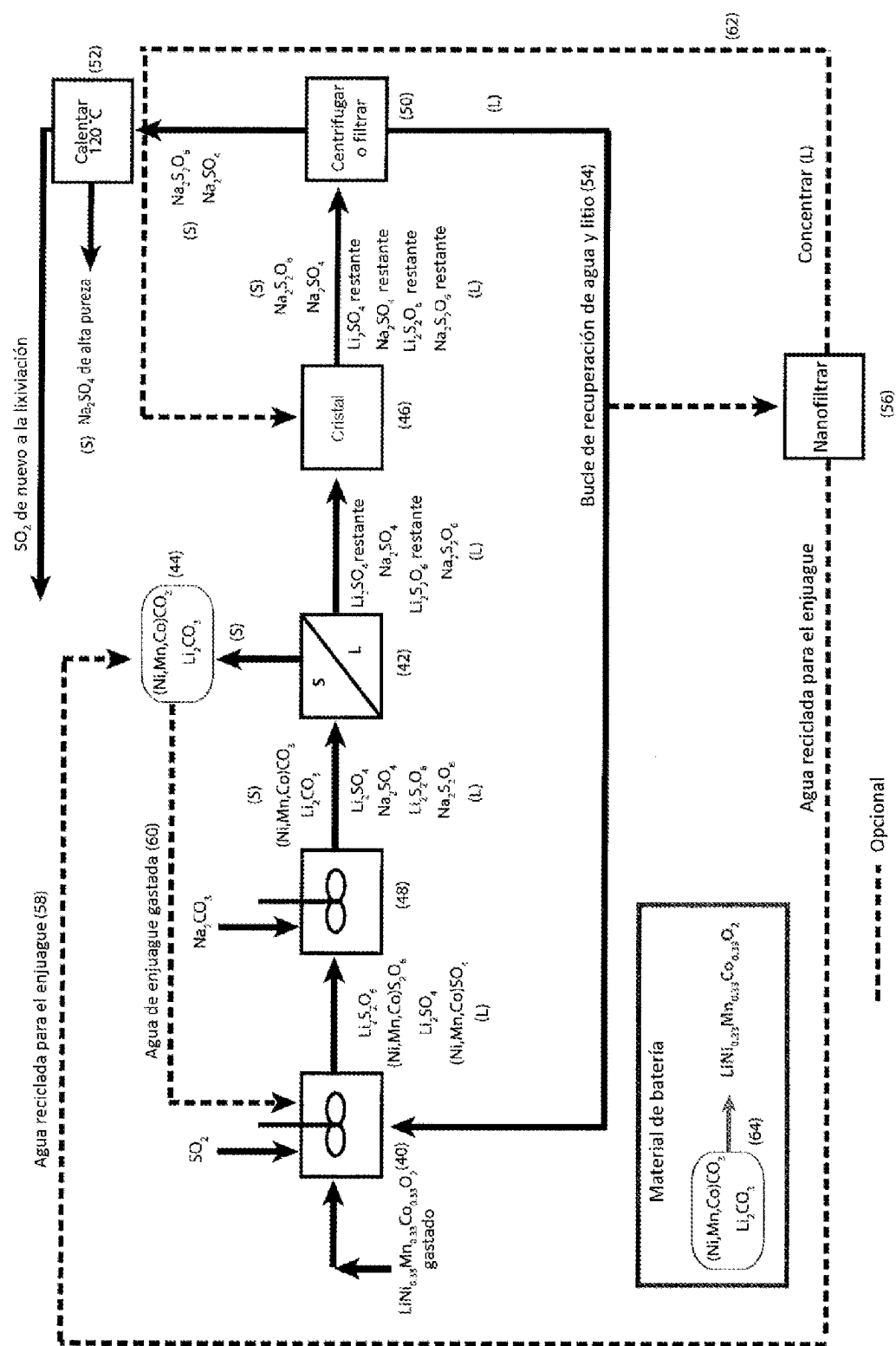


Figura 3

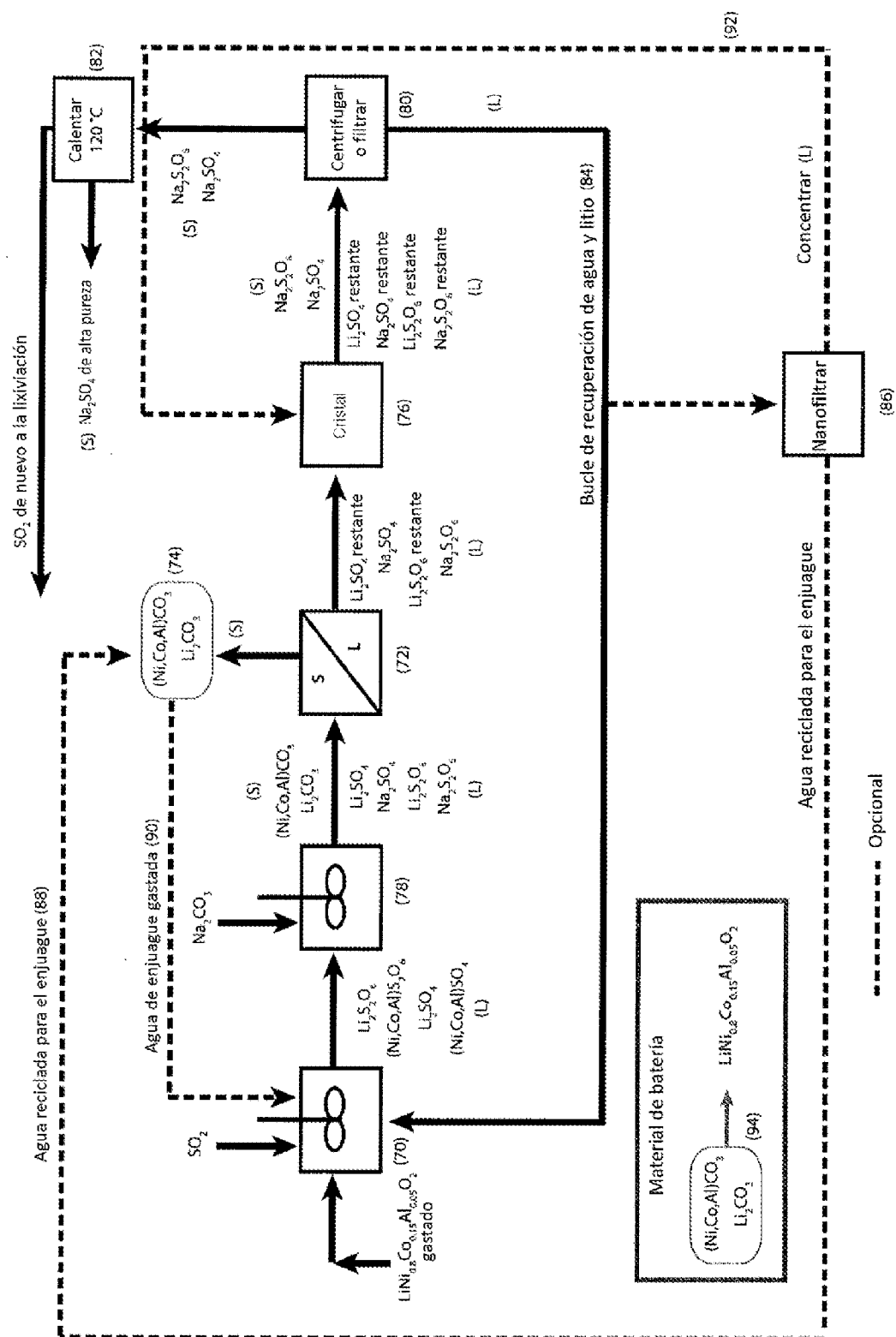


Figura 4

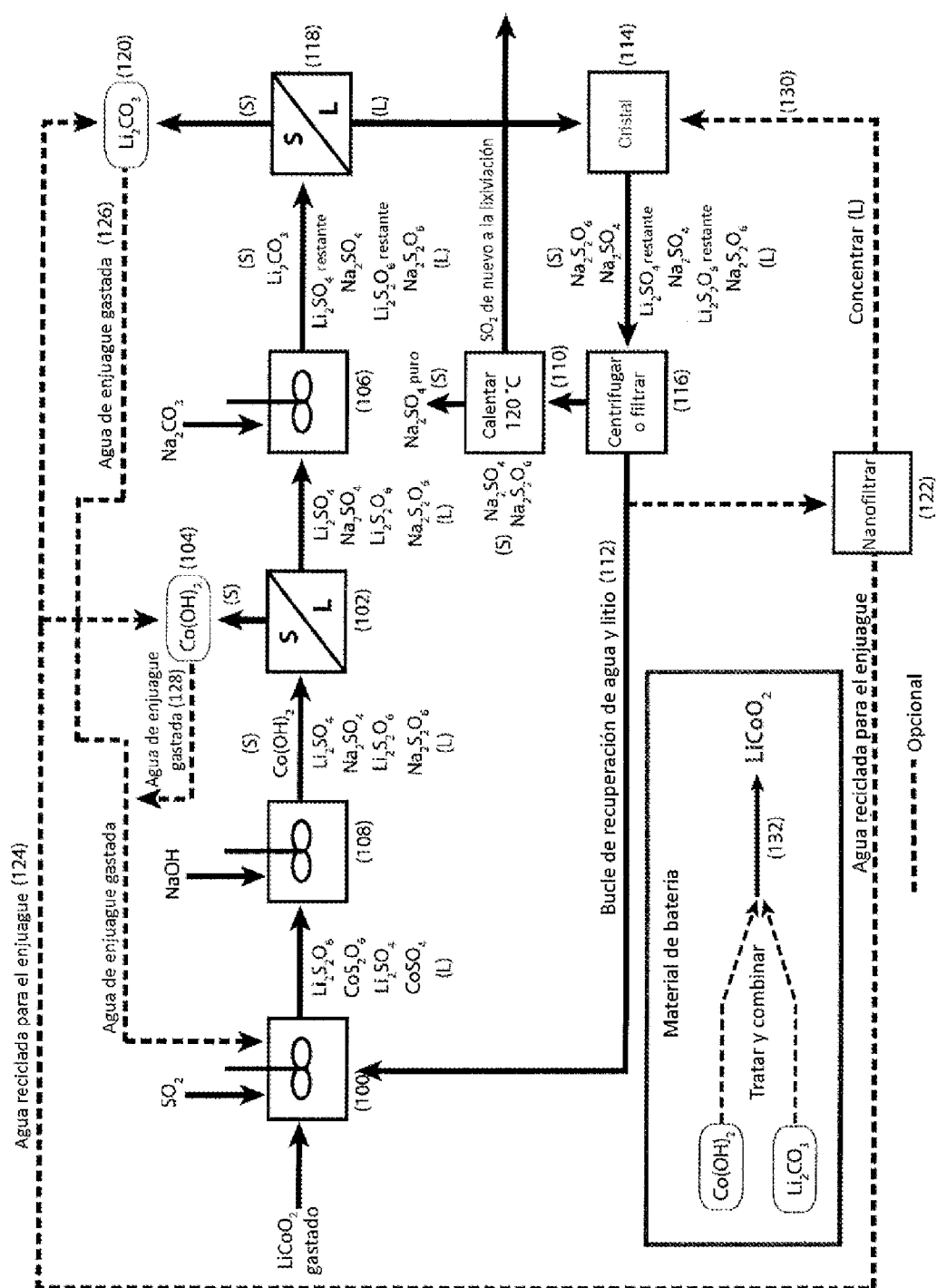


Figura 5

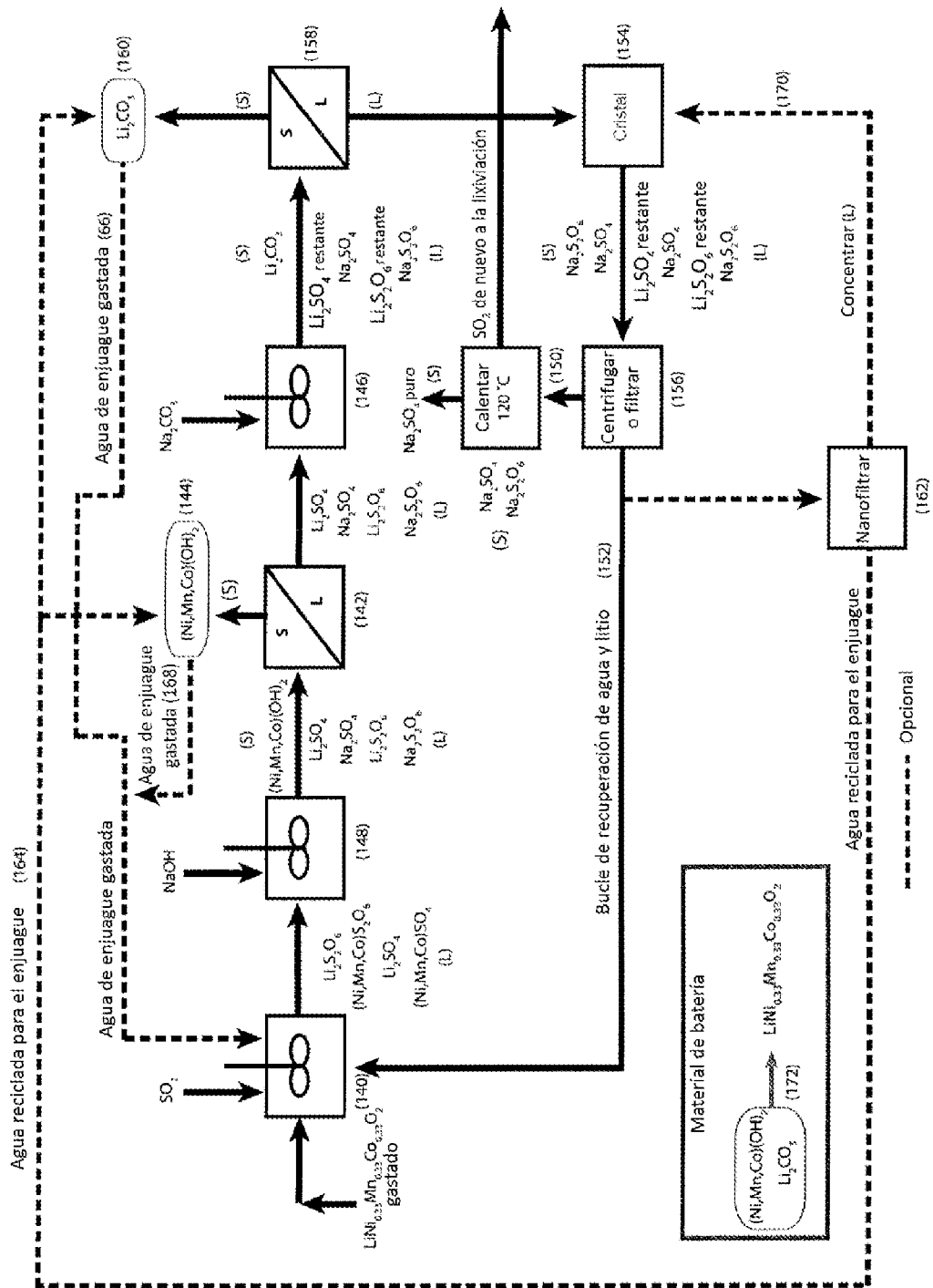


Figura 6

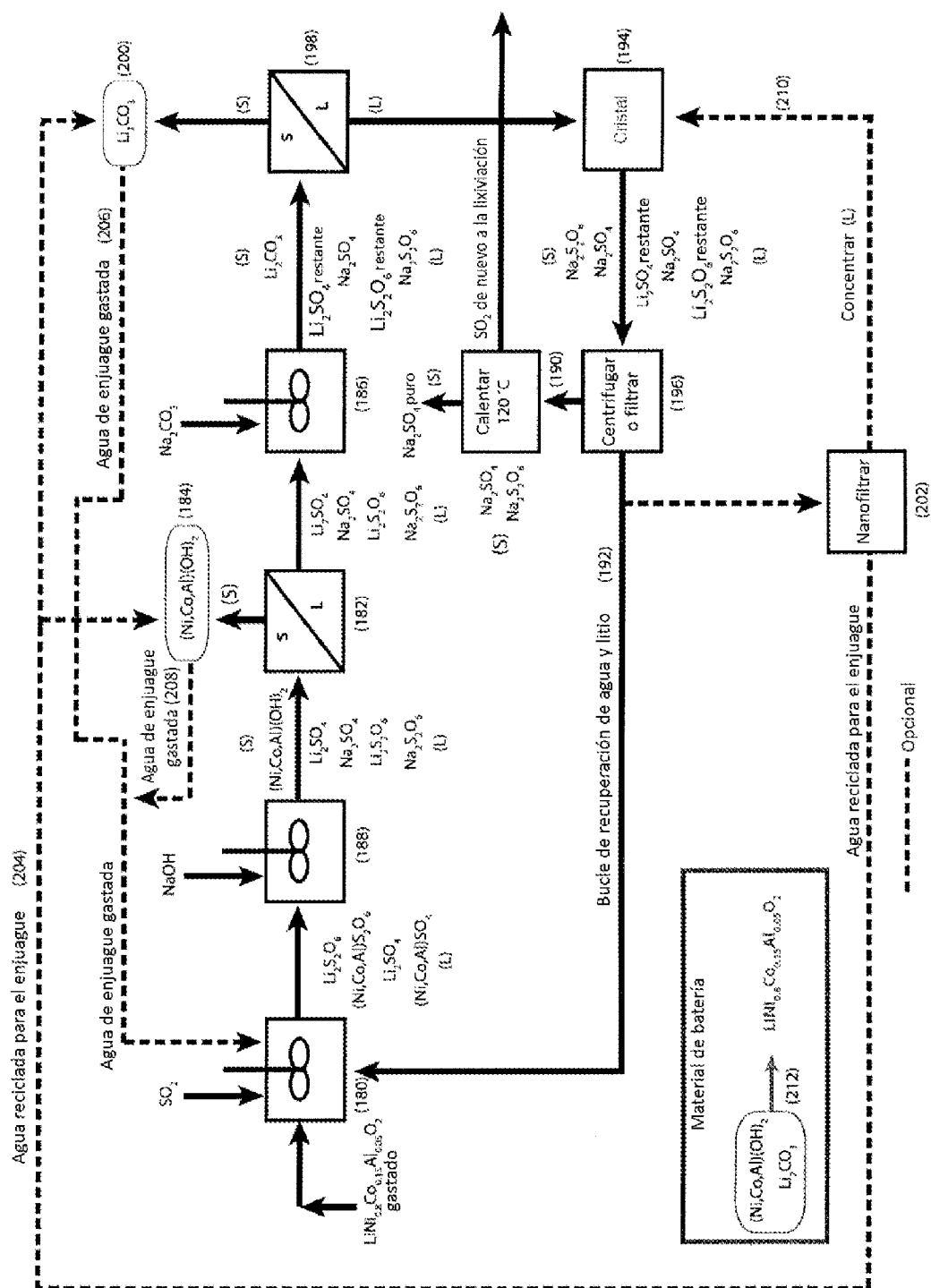


Figura 7

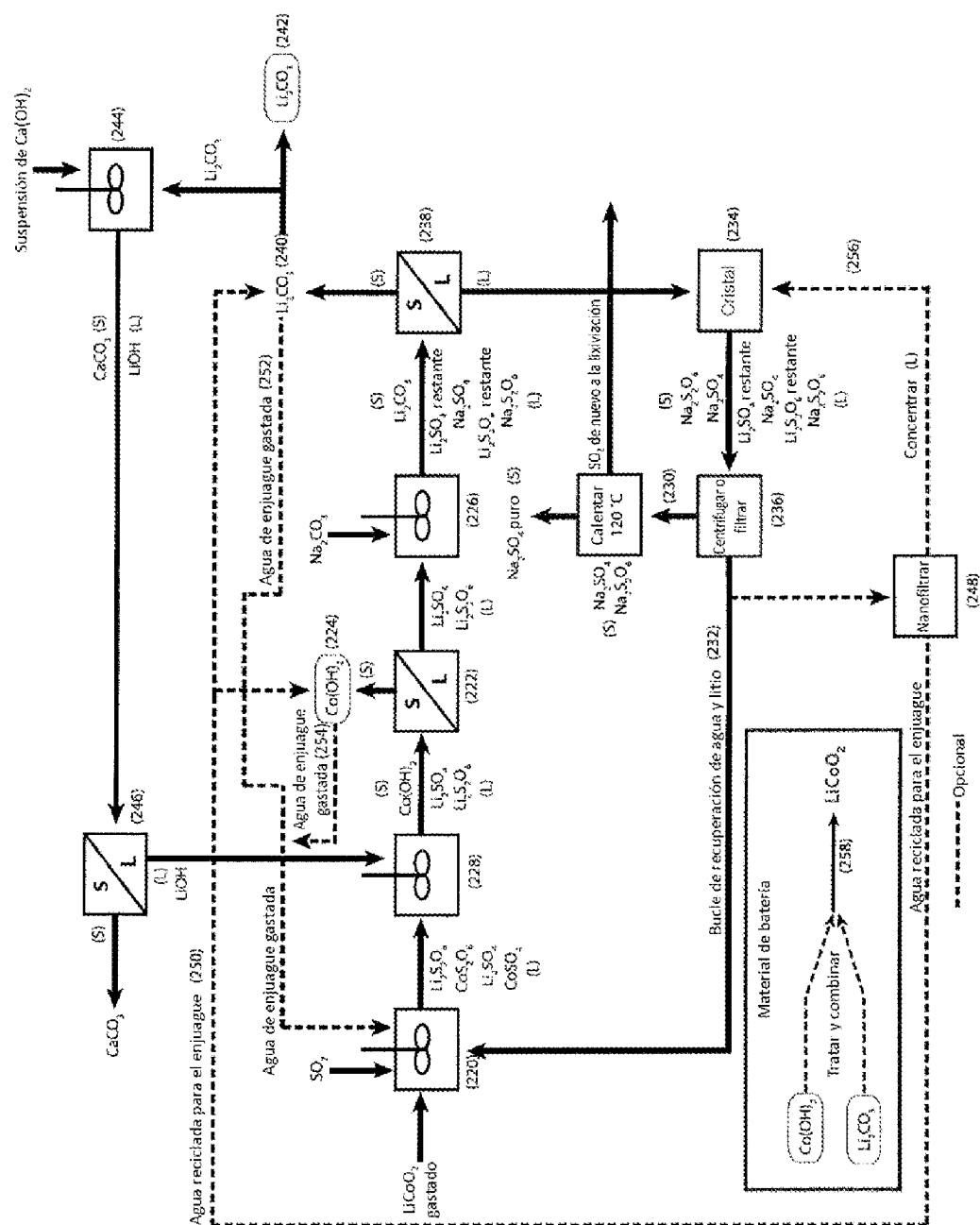


Figura 8

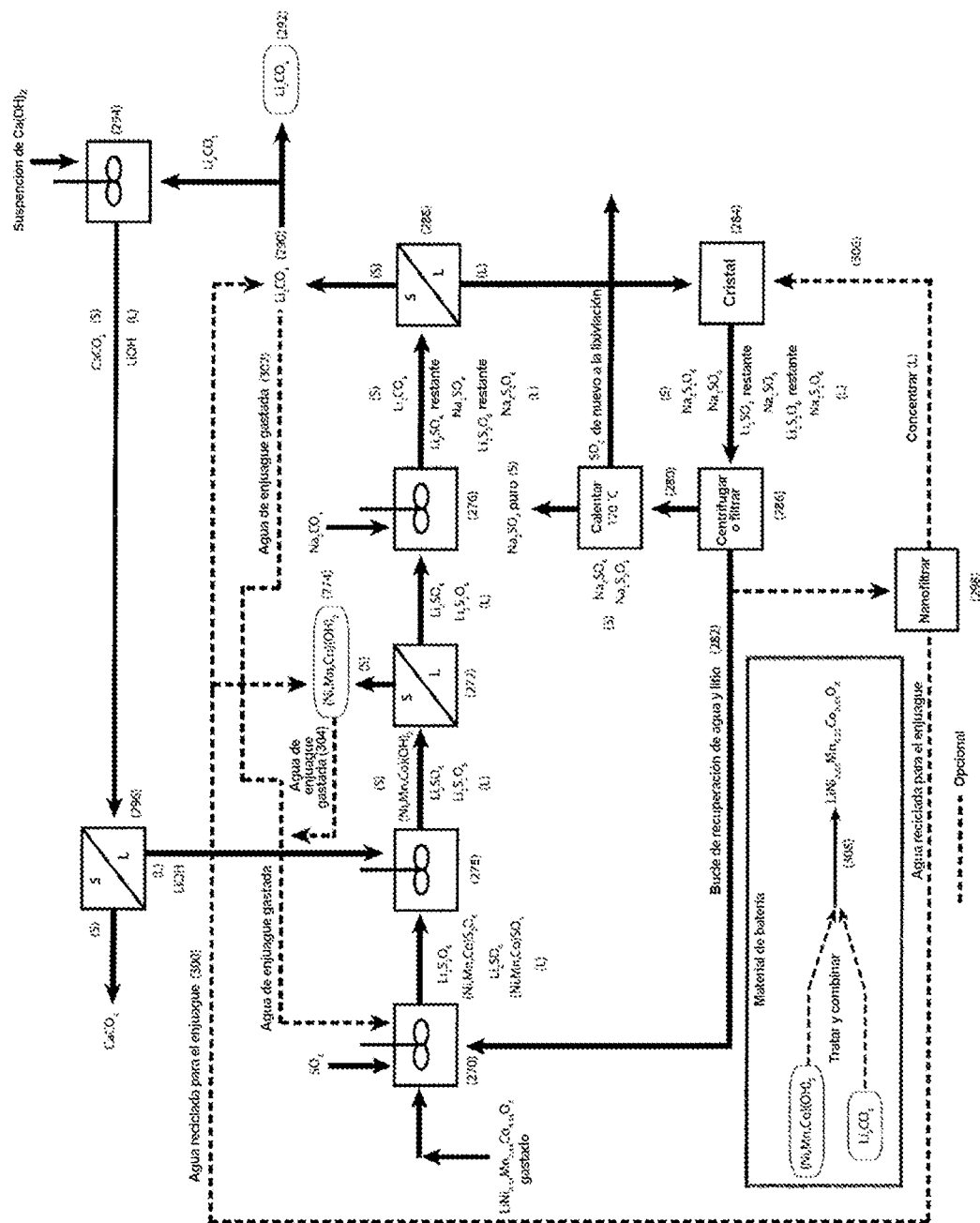


Figura 9

