

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 547**

21 Número de solicitud: 202390071

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01D 15/08 (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

28.04.2022

30 Prioridad:

30.09.2021 CN 202111159214

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.06.2024

Fecha de concesión:

12.12.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

19.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

54 Título: **MÉTODO PARA SEPARAR Y RECUPERAR METALES VALIOSOS A PARTIR DE BATERÍAS DE LITIO TERNARIAS DE DESECHO**

ES 2 971 547 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
 Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

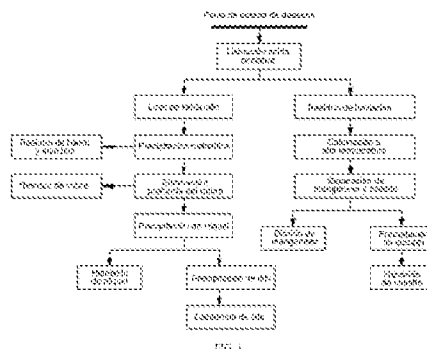


11 Número de publicación: **2 971 547**

21 Número de solicitud: 202390071

57 Resúmen:

La presente descripción pertenece al campo técnico del reciclaje de baterías de litio, y describe un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho. El método incluye las siguientes etapas: añadir un persulfato a un polvo de batería de litio ternaria de desecho, y llevar a cabo una lixiviación ácida oxidativa para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación; añadir un álcali al licor de lixiviación para permitir una reacción de precipitación; añadir una sal de sulfuro para permitir una reacción; ajustar un pH para permitir una reacción de precipitación para obtener un precipitado de hidróxido de níquel y una fase líquida A; añadir un carbonato a la fase líquida A para permitir una reacción, y llevar a cabo una separación sólido-líquido (SSL) para obtener carbonato de litio; y someter el residuo de lixiviación a calcinación, añadir un clorato, calentar la mezcla resultante, y llevar a cabo la SSL para obtener dióxido de manganeso. En el método de la presente descripción, se usa un persulfato como oxidante fuerte para llevar a cabo la lixiviación del polvo de batería en condiciones ácidas, en el que el pH se controla para inhibir la lixiviación de cobalto y manganeso en el polvo de batería, de modo que el cobalto y el manganeso forman el residuo de lixiviación en forma de dióxido de manganeso y dióxido de cobalto junto con grafito, y todos los otros iones metálicos entran en el licor de lixiviación, logrando así la separación de primera etapa de los elementos metálicos.



ES 2 971 547 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Método para separar y recuperar metales valiosos a partir de baterías de litio ternarias de desecho

CAMPO TÉCNICO

5 La presente descripción pertenece al campo técnico del reciclaje de baterías de litio, y específicamente se refiere a un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho.

ANTECEDENTES

10 Debido a que las baterías ternarias son ricas en metales valiosos, las baterías ternarias generalmente se desmontan directamente, y después se extraen litio, cobalto, níquel, manganeso, cobre, aluminio, grafito, diafragma, y otros materiales, lo que teóricamente puede lograr un ingreso económico de alrededor de 42.900 yuanes por tonelada (este dato cambia con la fluctuación de los precios de los metales), lo que permite la viabilidad económica. El contenido promedio de litio en las baterías ternarias es significativamente más alto que el de los minerales de litio desarrollados y utilizados en China, y el níquel, el cobalto y el manganeso son metales no ferrosos valiosos. Por lo tanto, el desmontaje y reciclaje de baterías ternarias tiene un alto valor económico.

15 En los últimos años, los métodos de recuperación de metales valiosos en baterías de litio incluyen principalmente la pirometalurgia y la hidrometalurgia. La pirometalurgia requiere un gran consumo de energía, y es probable que los contaminantes del aire producidos causen una contaminación secundaria. La hidrometalurgia tiene las ventajas de una baja contaminación y un fácil control, por lo que una gran cantidad de estudios se concentran en la hidrometalurgia. Un procedimiento general de hidrometalurgia incluye: lixiviar metales valiosos, llevar a cabo la precipitación fraccionada según diferentes propiedades de diferentes metales, y llevar a cabo la purificación posterior para obtener un producto final.

20 Actualmente, el método de lixiviación ácida es un método de lixiviación común, que incluye la lixiviación con ácidos inorgánicos y la lixiviación con ácidos orgánicos, en el que los metales valiosos se lixivian al romper el enlace M-O (M representa un metal, tal como cobalto, níquel, y manganeso). Para la lixiviación con ácidos inorgánicos, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, y el ácido nítrico se usan a menudo como agente de lixiviación, con una concentración de 1 mol/l y 4 mol/l; y el peróxido de hidrógeno y la glucosa se usan como agente de lixiviación. El método de lixiviación incluye principalmente las dos etapas de pretratamiento y lixiviación ácida. En un procedimiento de lixiviación, una batería de ion de litio desechada (LIB) se somete en primer lugar a una serie de operaciones tales como desmontaje, trituración, tamizado, clasificación, separación magnética, molienda primaria, separación del material de cátodo, y molienda secundaria, y después se añade un ácido inorgánico (ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, y ácido sulfúrico) como agente de lixiviación, y también se añade una cantidad específica de peróxido de hidrógeno para extraer litio, cobalto, níquel, y manganeso de un material activo de electrodo positivo.

35 Aunque el método de lixiviación ácida muestra una eficiencia relativamente alta para la lixiviación de metales valiosos de los materiales de cátodo de la batería de litio, durante una reacción de lixiviación se generan gases nocivos tales como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, que contaminarán el medioambiente y dañarán la salud de los trabajadores. En un procedimiento de lixiviación del método tradicional, todos los iones metálicos solubles se lixivian, y después se lleva a cabo una serie de procedimientos de eliminación de impurezas para obtener una disolución de sal metálica de alta pureza. En el procedimiento de eliminación de impurezas, es necesario añadir para la extracción disolventes orgánicos caros, y la separación de algunos iones metálicos requiere una extracción en varias etapas, lo que implica un procedimiento de extracción largo y una alta tasa de pérdida de metales, y requiere mucho tiempo y mano de obra.

45 Además del método de lixiviación ácida, la lixiviación biológica es un método ampliamente dado a conocer en las bibliografías, en el que los iones de cobalto y litio se lixivian a través de actividades metabólicas de microorganismos tal como *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) para producir ácidos. Este método tiene la ventaja de un bajo coste de cultivo, pero el crecimiento de bacterias se restringe fácilmente por las condiciones objetivas, y el período de cultivo es largo. Por lo tanto, el método de lixiviación biológica es difícil de realizar rápidamente para recuperar metales valiosos en baterías de litio a gran escala.

50 Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un método de lixiviación para recuperar metales valiosos de las baterías de litio, que pueda evitar el uso de disolventes orgánicos que provocan la generación de gases nocivos tales como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, mejore la pureza de elementos extraídos, y muestre alta eficiencia y bajo coste.

SUMARIO

55 La presente descripción pretende resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de esto, la presente descripción proporciona un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho. En el método, se usa un ácido selectivo fuertemente oxidante para lixiviar níquel y litio, y después se procesa por separado un residuo de lixiviación para extraer cobalto y preparar dióxido de manganeso activo.

Para lograr el objetivo anterior, la presente descripción adopta las siguientes soluciones técnicas:

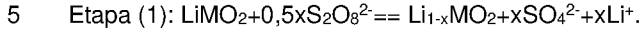
Se proporciona un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho, que incluye las siguientes etapas:

- 5 (1) añadir un persulfato y un primer ácido a un polvo de batería de litio ternaria de desecho para lixiviación ácida oxidativa, y llevar a cabo una separación sólido-líquido (SSL) para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación;
- 10 (2) añadir un álcali al licor de lixiviación para permitir una primera reacción de precipitación, y llevar a cabo la SSL para obtener una primera fase líquida; añadir una sal de sulfuro para permitir una segunda reacción de precipitación, y llevar a cabo la SSL para obtener una segunda fase líquida; y ajustar el pH de la segunda fase líquida para permitir una tercera reacción de precipitación, y llevar a cabo la SSL para obtener un precipitado de hidróxido de níquel y una fase líquida A;
- (3) añadir un carbonato a la fase líquida A para permitir una reacción de precipitación, y llevar a cabo la SSL para obtener una fase sólida, que es carbonato de litio; y
- 15 (4) someter el residuo de lixiviación obtenido en la etapa (1) a calcinación, añadir un segundo ácido y un clorato, calentar la mezcla resultante, y llevar a cabo la SSL para obtener una fase sólida y una fase líquida, en el que la fase sólida es dióxido de manganeso y la fase líquida es una disolución de cobalto.
- Preferiblemente, en la etapa (1), el primer ácido puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.
- 20 Preferiblemente, en la etapa (1), la lixiviación ácida oxidativa se puede llevar a cabo a una temperatura de 80°C a 120°C, y un pH de 0,5 a 1,0.
- Preferiblemente, en la etapa (1), el persulfato puede ser al menos uno del grupo que consiste en persulfato de sodio (SPS), persulfato de potasio (KPS), y persulfato de amonio (APS).
- 25 Preferiblemente, en la etapa (1), en la lixiviación ácida oxidativa, una relación molar de una cantidad total de níquel, cobalto, y manganeso en el polvo de batería de litio ternaria de desecho a una cantidad del persulfato puede ser 1:(0,1-3,5).
- Más preferiblemente, el polvo de batería de litio ternaria de desecho y el persulfato se pueden mezclar primero para obtener una mezcla, y después la mezcla se somete a lixiviación ácida oxidativa, en el que una relación sólido a líquido de la mezcla a ácido sulfúrico en la lixiviación ácida oxidativa puede ser 200 a 600 g/l.
- 30 Preferiblemente, en la etapa (2), el álcali puede ser uno o dos seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- Preferiblemente, en la etapa (2), la primera reacción de precipitación se puede llevar a cabo a un pH de 5,0 a 5,5.
- Preferiblemente, en la etapa (2), la sal de sulfuro puede ser una o dos seleccionadas del grupo que consiste en sulfuro de sodio y sulfuro de potasio.
- 35 Preferiblemente, en la etapa (2), una relación molar de la sal de sulfuro a los iones de cobre en el licor de lixiviación puede ser 1:(1-2).
- Preferiblemente, en la etapa (2), el pH se puede ajustar a 9,5 hasta 10,0.
- Preferiblemente, en la etapa (3), el carbonato puede ser uno o dos seleccionados del grupo que consiste en carbonato de sodio y carbonato de potasio.
- 40 Preferiblemente, en la etapa (4), el segundo ácido puede ser uno del grupo que consiste en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.
- Más preferiblemente, el ácido sulfúrico puede tener una concentración de 0,1 mol/l a 4,0 mol/l.
- Preferiblemente, en la etapa (4), una relación molar de manganeso en el residuo de lixiviación al clorato puede ser 1:(0,2-0,5).
- Preferiblemente, en la etapa (4), el calentamiento se puede llevar a cabo a 80°C hasta 100°C durante 1 h a 5 h.
- 45 Preferiblemente, en la etapa (4), la calcinación se puede llevar a cabo a 600°C hasta 1.050°C durante 1 h a 5 h en una atmósfera de aire u oxígeno.
- Preferiblemente, en la etapa (4), el clorato puede ser uno o dos seleccionados del grupo que consiste en clorato de sodio y clorato de potasio.

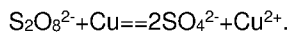
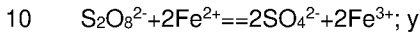
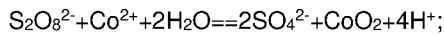
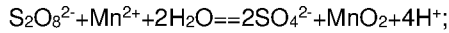
Preferiblemente, en la etapa (4), la fase líquida se puede usar para preparar hidróxido de cobalto.

Más preferiblemente, el hidróxido de cobalto se puede preparar como sigue: ajustando el pH de la fase líquida a 9,0 hasta 9,5, y llevando a cabo la SSL para obtener el hidróxido de cobalto.

Ecuaciones de reacción de las etapas (1) y (4):



M es Ni, Co, o Mn, y a medida que avanza la reacción, el Ni, Co, o Mn es disuelto por un ácido. Bajo la fuerte oxidación del anión persulfato, los iones de Co y Mn experimentan las siguientes reacciones:



Sin embargo, el anión persulfato no puede oxidar los iones de níquel, y por lo tanto, los iones de níquel, los iones de litio, los iones férricos, los iones de aluminio, y los iones de cobre entran todos en el licor de lixiviación.

15 Etapa (4): el residuo de lixiviación se compone de dióxido de manganeso, dióxido de cobalto, y grafito. Mediante la calcinación a alta temperatura, el grafito reacciona con el oxígeno para generar dióxido de carbono, y el dióxido de manganeso y el dióxido de cobalto se descomponen en Mn_2O_3 y CoO , respectivamente. Después, los productos de calcinación se calientan junto con un clorato en condiciones ácidas para sufrir las siguientes reacciones:



La reacción de dismutación del manganeso se usa para preparar dióxido de manganeso activo. El pH de la fase líquida se ajusta para precipitar los iones de cobalto, de manera que los iones de cobalto se separan de los iones de sodio o potasio para obtener hidróxido de cobalto puro.

Efectos beneficiosos de la presente descripción:

25 1. En el método de la presente descripción, se usa un persulfato como un oxidante fuerte para llevar a cabo la lixiviación del polvo de la batería en condiciones ácidas, en el que bajo la fuerte oxidación del anión persulfato, se inhibe la lixiviación de cobalto y manganeso en el polvo de batería, de modo que el cobalto y el manganeso forman el residuo de lixiviación en forma de dióxido de manganeso y dióxido de cobalto junto con grafito, y otros iones metálicos entran todos en el licor de lixiviación, logrando así la separación de primera etapa de los elementos metálicos. El método evita el uso de disolventes orgánicos en la lixiviación ácida que provocan la generación de gases nocivos tales como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, y conduce a elementos extraídos con alta pureza y rendimiento.

30 2. En la presente descripción, el pH del licor de lixiviación obtenido después de la lixiviación ácida oxidativa se ajusta primero para la precipitación hidrolítica de iones férricos e iones de aluminio; después, se añade sulfuro de sodio para la precipitación completa de los iones de cobre para obtener una disolución sólo con níquel y litio; el pH se ajusta para la precipitación completa del níquel para obtener hidróxido de níquel; y después se precipita el litio para obtener carbonato de litio. El hidróxido de níquel obtenido por este método tiene una alta pureza.

35 3. En la presente descripción, el residuo de lixiviación se somete a calcinación a alta temperatura, en la que el grafito reacciona con oxígeno para generar dióxido de carbono, y el dióxido de manganeso y el dióxido de cobalto se descomponen en Mn_2O_3 y CoO , respectivamente; después, los productos de calcinación se calientan junto con un clorato en condiciones ácidas, en el que la reacción de dismutación del manganeso se usa para preparar dióxido de manganeso activo; y el pH se ajusta para precipitar los iones de cobalto, de manera que los iones de cobalto se separan de los iones de sodio o potasio para obtener hidróxido de cobalto puro. La presente descripción se puede usar ampliamente en el reciclaje de baterías de litio ternarias de desecho, especialmente en el reciclaje de
45 materiales de cátodo de baterías de litio ternarias.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un diagrama esquemático del flujo de procedimiento de la presente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los conceptos y efectos técnicos de la presente descripción se describen clara y completamente a continuación junto con ejemplos, para permitir que los objetivos, características y efectos de la presente descripción se comprendan completamente. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente unos pocos de todos los ejemplos de la presente descripción. Todos los demás ejemplos obtenidos por el experto en la técnica basados en los ejemplos de la presente descripción sin esfuerzos creativos deben caer dentro del alcance de protección de la presente descripción.

Ejemplo 1

En este ejemplo se proporcionó un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho, que incluye las siguientes etapas:

10 Se recogieron 100 g de un polvo de batería de litio ternaria de desecho, que tenían los siguientes contenidos metálicos: níquel: 15,37%, cobalto: 11,26%, manganeso: 9,42%, litio: 4,23%, hierro: 0,96%, aluminio: 1,56%, y cobre: 1,51%. Los metales valiosos se separaron y recuperaron mediante las siguientes etapas:

15 (1) Los 100 g de polvo de batería de litio ternaria de desecho se sometieron a lixiviación ácida oxidativa en un sistema mixto de 0,5 l de ácido sulfúrico y 145 g de SPS, y después se llevó a cabo la SSL para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación, en el que la lixiviación ácida oxidativa se llevó a cabo durante 6 h a un pH de 0,5 a 1,0 y a una temperatura de 90°C.

20 (2) El pH del licor de lixiviación se ajustó a 5,0 hasta 5,5 con hidróxido de sodio para la precipitación hidrolítica (para eliminar los iones de hierro y aluminio); una vez completada la precipitación hidrolítica, se añadieron 2,0 g de sulfuro de sodio para una eliminación profunda del cobre; y el pH de un líquido obtenido después de la eliminación profunda del cobre se ajustó a 9,5 hasta 10,0 para la precipitación completa de los iones de níquel para obtener 24,13 g de hidróxido de níquel y una fase líquida A.

(3) Se añadieron 35 g de carbonato de sodio a la fase líquida A para la precipitación, y después se llevó a cabo la SSL para obtener 21,76 g de carbonato de litio.

25 (4) El residuo de lixiviación obtenido en la etapa (1) se secó y pesó 67,43 g; después el residuo de lixiviación se sometió a calcinación a 800°C en atmósfera de aire para obtener 27,93 g de un residuo de calcinación; se añadieron 1,2 l de ácido sulfúrico 0,2 mol/l al residuo de calcinación para disolución, después se añadieron 4 g de clorato de sodio, y la mezcla resultante se sometió a reacción a 100°C durante 4 h; se llevó a cabo la SSL para obtener 14,9 g de dióxido de manganeso activo y un líquido; y el pH del líquido se ajustó a 9,0 hasta 9,5 para la precipitación completa de los iones de cobalto para obtener 17,83 g de hidróxido de cobalto.

30 Sin considerar las impurezas en cada producto, se calculó un rendimiento, y los resultados del cálculo fueron como sigue: níquel: 99,41%, cobalto: 100,41% (que puede estar parcialmente oxidado), manganeso: 99,99% (que puede incluir una pequeña cantidad de impurezas), y litio: 96,65%.

Ejemplo 2

35 En este ejemplo se proporcionó un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho, que incluye las siguientes etapas:

Se recogieron 100 g de un polvo de batería de litio ternaria de desecho, que tenían los siguientes contenidos metálicos: níquel: 19,73%, cobalto: 12,38%, manganeso: 13,66%, litio: 4,34%, hierro: 0,98%, aluminio: 1,72%, y cobre: 1,49%. Los metales valiosos se separaron y recuperaron mediante las siguientes etapas:

40 (1) Los 100 g de polvo de batería de litio ternaria de desecho se sometieron a lixiviación ácida oxidativa en un sistema mixto de 0,4 l de ácido sulfúrico y 280 g de SPS, y después se llevó a cabo la SSL para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación, en el que la lixiviación ácida oxidativa se llevó a cabo durante 4 h a un pH de 0,5 a 1,0 y a una temperatura de 100°C.

45 (2) El pH del licor de lixiviación se ajustó a 5,0 hasta 5,5 con hidróxido de sodio para la precipitación hidrolítica (para eliminar los iones de hierro y aluminio); una vez completada la precipitación hidrolítica, se añadieron 2,0 g de sulfuro de sodio para una eliminación profunda del cobre; y el pH de un líquido obtenido después de la eliminación profunda del cobre se ajustó a 9,5 hasta 10,0 para la precipitación completa de los iones de níquel para obtener 30,97 g de hidróxido de níquel y una fase líquida A.

(3) Se añadieron 35 g de carbonato de sodio a la fase líquida A para la precipitación, y después se llevó a cabo la SSL para obtener 22,06 g de carbonato de litio.

50 (4) El residuo de lixiviación obtenido en la etapa (1) se secó y pesó 61,02 g; después el residuo de lixiviación se sometió a calcinación a 900°C en atmósfera de aire para obtener 35,40 g de un residuo de calcinación; se añadieron 0,25 l de ácido sulfúrico 1 mol/l al residuo de calcinación para disolución, después se añadieron 5,5 g de clorato de sodio, y la mezcla resultante se sometió a reacción a 90°C durante 2 h; se llevó a cabo la SSL para obtener 21,45 g

de dióxido de manganeso activo y un líquido; y el pH del líquido se ajustó a 9,0 hasta 9,5 para la precipitación completa de los iones de cobalto para obtener 19,47 g de hidróxido de cobalto.

Sin considerar las impurezas en cada producto, se calculó un rendimiento, y los resultados del cálculo fueron como sigue: níquel: 99,39%, cobalto: 99,73%, manganeso: 99,27%, y litio: 95,49%.

5 Ejemplo 3

En este ejemplo se proporcionó un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho, que incluye las siguientes etapas:

10 Se recogieron 100 g de un polvo de batería de litio ternaria de desecho, que tenían los siguientes contenidos metálicos: níquel: 18,24%, cobalto: 13,22%, manganeso: 12,33%, litio: 4,55%, hierro: 0,83%, aluminio: 1,32%, y cobre: 1,21%. Los metales valiosos se separaron y recuperaron mediante las siguientes etapas:

(1) Los 100 g de polvo de batería de litio ternaria de desecho se sometieron a lixiviación ácida oxidativa en un sistema mixto de 0,3 l de ácido sulfúrico y 350 g de SPS, y después se llevó a cabo la SSL para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación, en el que la lixiviación ácida oxidativa se llevó a cabo durante 3 h a un pH de 0,5 a 1,0 y a una temperatura de 80°C.

15 (2) El pH del licor de lixiviación se ajustó a 5,0 hasta 5,5 con hidróxido de sodio para la precipitación hidrolítica (para eliminar los iones de hierro y aluminio); una vez completada la precipitación hidrolítica, se añadieron 1,5 g de sulfuro de sodio para una eliminación profunda del cobre; y el pH de un líquido obtenido después de la eliminación profunda del cobre se ajustó a 9,5 hasta 10,0 para la precipitación completa de los iones de níquel para obtener 28,61 g de hidróxido de níquel y una fase líquida A.

20 (3) Se añadieron 38 g de carbonato de sodio a la fase líquida A para la precipitación, y después se llevó a cabo la SSL para obtener 22,33 g de carbonato de litio.

25 (4) El residuo de lixiviación obtenido en la etapa (1) se secó y pesó 64,01 g; después el residuo de lixiviación se sometió a calcinación a 600°C en atmósfera de aire para obtener 34,53 g de un residuo de calcinación; se añadieron 0,8 l de ácido sulfúrico 0,5 mol/l al residuo de calcinación para disolución, después se añadieron 5 g de clorato de sodio, y la mezcla resultante se sometió a reacción a 80°C durante 1 h; se llevó a cabo la SSL para obtener 19,39 g de dióxido de manganeso activo y un líquido; y el pH del líquido se ajustó a 9,0 hasta 9,5 para la precipitación completa de los iones de cobalto para obtener 20,71 g de hidróxido de cobalto.

Sin considerar las impurezas en cada producto, se calculó un rendimiento, y los resultados del cálculo fueron como sigue níquel: 99,32%, cobalto: 99,42% (que puede estar parcialmente oxidado), manganeso: 99,42%, y litio: 92,20%.

30 La FIG. 1 es un diagrama esquemático del flujo de procedimiento de la presente descripción. Se puede observar de la FIG. 1 que, en la presente descripción, el polvo de batería de desecho se somete primero a lixiviación ácida oxidativa para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación; y después el licor de lixiviación y el residuo de lixiviación se tratan por separado para obtener finalmente hidróxido de níquel, carbonato de litio, dióxido de manganeso, e hidróxido de cobalto.

35 Los ejemplos anteriores son implementaciones preferidas de la presente descripción, y las implementaciones de la presente descripción no están limitadas por los ejemplos anteriores. Cualquier cambio, modificación y simplificación realizada sin apartarse de la esencia espiritual y el principio de la presente descripción deben ser reemplazos equivalentes, y todos están incluidos en el alcance de protección de la presente descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho, que comprende las siguientes etapas:
- 5 (1) añadir un persulfato y un primer ácido a un polvo de batería de litio ternaria de desecho para lixiviación ácida oxidativa, y llevar a cabo una separación sólido-líquido para obtener un licor de lixiviación y un residuo de lixiviación;
- 10 (2) añadir un álcali al licor de lixiviación para permitir una primera reacción de precipitación, y llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener una primera fase líquida; añadir una sal de sulfuro para permitir una segunda reacción de precipitación, y llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener una segunda fase líquida; y ajustar el pH de la segunda fase líquida para permitir una tercera reacción de precipitación, y llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener un precipitado de hidróxido de níquel y una fase líquida A;
- (3) añadir un carbonato a la fase líquida A para permitir una reacción de precipitación, y llevar a cabo la separación sólido-líquido y recoger una fase sólida para obtener carbonato de litio; y
- 15 (4) someter el residuo de lixiviación obtenido en la etapa (1) a calcinación, añadir después un segundo ácido y un clorato, calentar la mezcla resultante, y llevar a cabo la separación sólido-líquido para obtener una fase sólida y una fase líquida, en el que la fase sólida es dióxido de manganeso y la fase líquida es una disolución de cobalto.
2. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), la lixiviación ácida oxidativa se lleva a cabo a una temperatura de 80°C a 120°C y un pH de 0,5 a 1,0.
- 20 3. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), el persulfato es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en persulfato de sodio, persulfato de potasio, y persulfato de amonio.
4. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), el álcali es uno o dos seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- 25 5. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), la sal de sulfuro es una o dos seleccionadas del grupo que consiste en sulfuro de sodio y sulfuro de potasio.
- 6 El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), el pH se ajusta a 9,5 hasta 10,0.
- 30 7. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (3), el carbonato es uno o dos seleccionados del grupo que consiste en carbonato de sodio y carbonato de potasio.
8. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), el primer ácido es uno seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; y en la etapa (4), el segundo ácido es uno seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.
- 35 9. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (4), el clorato es uno o dos seleccionados del grupo que consiste en clorato de sodio y clorato de potasio.
- 40 10. El método para separar y recuperar metales valiosos de baterías de litio ternarias de desecho según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (4), la fase líquida se usa para preparar hidróxido de cobalto.

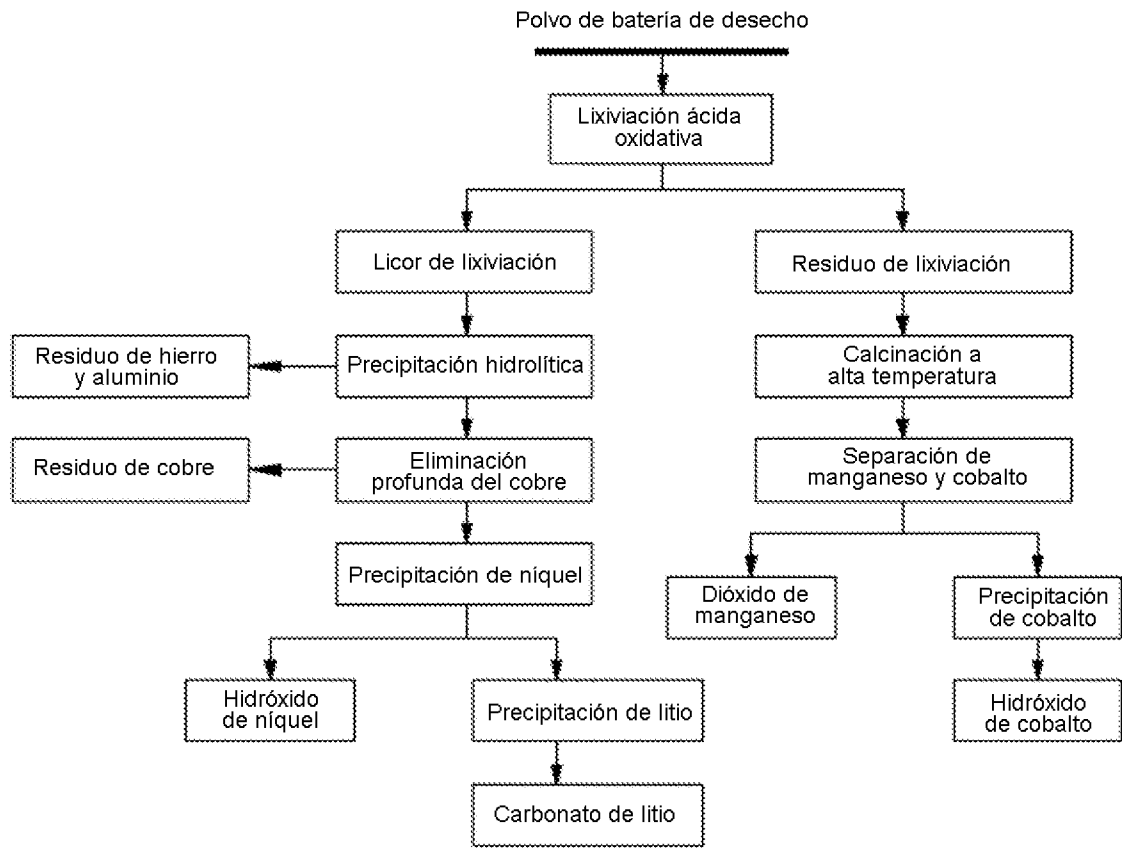


FIG. 1