

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 980 579**

51 Int. Cl.:

C22B 1/00 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2020** **PCT/EP2020/060487**
87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2020** **WO20212363**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2020** **E 20719981 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 3956487**

54 Título: **Proceso para la recuperación de materiales de cátodo en el reciclaje de baterías**

30 Prioridad:

15.04.2019 SE 195046845 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.10.2024

73 Titular/es:

NORTHVOLT AB (100.0%)
Alströmergatan 20
112 47 Stockholm, SE

72 Inventor/es:

ALEMRAJABI, MAHMOOD;
KARLSSON, INGRID;
SJÖDAHL, RAGNAR;
NEHRENHEIM, EMMA;
PETRANIKOVA, MARTINA y
TUNSU, CRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 980 579 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

Proceso para la recuperación de materiales de cátodo en el reciclaje de baterías

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere al reciclaje de baterías, y en particular a las etapas del proceso en la recuperación de materiales de cátodo tales como litio (Li), níquel (Ni), manganeso (Mn) y cobalto (Co), los tres últimos denominados frecuentemente metales NMC.

10 Antecedentes

La transición de combustibles fósiles hacia energía renovables ha cobrado un impulso considerable. Uno de los factores contribuyentes más importantes es el desarrollo de baterías recargables mejores y más baratas. Actualmente, las baterías de ion litio están siendo cada vez más populares. Representan un tipo de batería recargable en la que los iones litio se mueven del electrodo negativo al electrodo positivo durante la descarga y al revés cuando se cargan. Como consecuencia de esta popularidad, la necesidad de elementos necesarios en las baterías de ion litio está aumentando exponencialmente. Dichos elementos también incluyen, aparte del litio, metales NMC, y en particular cobalto. Parece que las fuentes globales de cobalto están agotándose, que a su vez desplaza el centro de la extracción a la recuperación del cobalto. Además, la minería del cobalto está asociada en algunos países a un grave impacto negativo medioambiental y social, tal como contaminación, trabajo infantil, etc.

El reciclaje económico y respetuoso con el medioambiente de las baterías de litio es necesario para conservar los recursos naturales y minimizar la contaminación. Además, el reciclaje también proporcionará una fuente sostenible para la producción de nuevas baterías. Actualmente, el reciclaje de baterías de ion litio está todavía en sus fases iniciales de desarrollo. En esta fase, uno de los principales obstáculos es la falta de un suministro continuo. Una vez haya aumentado la cantidad de baterías caducadas, será más fácil desarrollar una tecnología rentable y un proceso global normalizado. Por tanto, el alto coste del reciclaje crea una barrera a la rentabilidad que inhibe el desarrollo de un mercado a gran escala. Otro problema a considerar es que las baterías de ion litio de los diferentes fabricantes usan diferentes procesos químicos para almacenarlas y liberar energía, que dificulta crear un procedimiento de reciclaje normalizado.

Para finalizar, el aumento previsto en la demanda de materiales de partida para las baterías de ion litio, las reservas críticas de cobalto y la inestabilidad en el suministro y el precio del litio hacen que sea altamente deseable desarrollar procesos de reciclaje eficientes y rentables.

El documento de patente US2011059339 (H. Yamasaki et al.) desvela un método de tratamiento de baterías de litio. El método incluye un proceso de tratamiento en disolución de ácido en donde una disolución de ácido, concretamente disolución acuosa de ácido fosfórico, agua con ácido carbónico acuoso o sulfuro de hidrógeno acuoso, se pone en contacto con la superficie de la capa positiva de material positivo y el colector de corriente positiva que constituyen el miembro de electrodo positivo. Entonces, la capa positiva de material activo se separa del colector de corriente positiva y se somete a un proceso de tratamiento en ácido oxálico en donde el material para el tratamiento que contiene componentes metálicos que se originan de la capa positiva de material activo se hace reaccionar con disolución acuosa de ácido oxálico.

El documento de patente DE102014014894 (Adensis GmbH) desvela un método para la recuperación de material de las baterías de cátodo de ion litio. El método comprende el desprendimiento con ácido del material de cátodo del material de sustrato mediante el uso de ácidos oxidantes o no oxidantes. Como ácidos oxidantes, se pueden usar preferentemente ácido nítrico y/o ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico.

El documento de patente EP2532759 (SARP Industries) desvela un método de separación de materiales de baterías de litio, en donde el proceso comprende lixiviar un material molido en un medio ácido para disolver una parte del material molido para obtener una disolución que contiene iones metálicos y una porción de material molido insoluble y separar los iones metálicos presentes en la disolución. El ácido usado en la etapa de lixiviación se selecciona de ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y mezclas de uno o más de los mismos. El ácido preferido es ácido sulfúrico.

El documento de patente EP2450991 (Eco Recycling S.R.L.) desvela un proceso de tratamiento de todos los tipos de acumuladores y baterías al final de su vida útil, excepto los acumuladores alcalinos, de cinc-carbono y de plomo. El proceso comprende una primera fase de operaciones físicas y una segunda fase de operaciones químicas que todas juntas permiten la recuperación de materiales de cobre y plástico normalmente contenidos en acumuladores de níquel-hidruro metálico, baterías y acumuladores de ion litio, baterías primarias de litio. El proceso se caracteriza por el uso de una operación de purificación por medio de un disolvente que permite obtener productos de litio (Li_2CO_3), cobalto ($\text{Co}/\text{CoSO}_4/\text{CoCO}_3$) y níquel (Ni/NiCO_3) de alta pureza.

El documento de patente WO 2018/209164 (Worcester Polytechnic Institute) se refiere a la extracción de Co (cobalto), Ni (níquel), Al (aluminio) y Mn (manganeso) para la producción de materiales activos de cátodo para baterías nuevas. El

LiFePO₄ se forma como una corriente residual y se desecha frecuentemente debido a la inviabilidad del reciclaje. El documento de patente WO 2018/209164 enseña la precipitación de LiFePO₄ como FePO₄ que forma un subproducto, junto con grafito y carbono, que no se disuelven en la disolución. El FePO₄ se puede separar entonces del grafito y carbono y usar para sintetizar LiFePO₄ como material de cátodo mientras que el grafito se puede regenerar como material de ánodo.

El documento de patente ON 109280771 A se refiere a un proceso de reciclaje de baterías de litio en donde se usa fosfato de litio y hierro como agente reductor. El documento de patente WO 2018/184876 A1 desvela un proceso para la lixiviación de escoria que contiene litio, seguido por una etapa de precipitación de AlPO₄. El documento de patente DE 198 42 658 A1 desvela un proceso de reciclaje de material de batería de litio en donde los materiales de hierro se retiran magnéticamente, y las impurezas de aluminio en la disolución de lixiviado se precipitan como fosfato de aluminio, AlPO₄. El documento de JP2017115179 desvela un proceso de reciclaje de batería de litio en donde impurezas de aluminio y hierro en un lixiviado de masa negra se retiran mediante precipitación.

Sumario

En vista de una demanda cada vez mayor de los metales usados en las baterías recargables de ion litio, y una preocupación cada vez mayor para el entorno, queda por desarrollar procesos mejorados para la recuperación de metales de cátodo.

La invención se define en la reivindicación 1. Realizaciones adicionales se definen en las reivindicaciones dependientes.

Según una realización, la precipitación se realiza en dos etapas separadas a diferentes pH.

En la primera etapa de precipitación el pH se ajusta, opcionalmente con álcali, a un intervalo de pH 1,5 a 4, tal como pH 1,5 a 3,5, preferentemente pH 1,5 a 3.

En una segunda etapa el pH se ajusta a un intervalo de pH 2,5 a 6,5, tal como pH 2,5 a 6, preferentemente pH 2,5 a 4.

Según una realización, libremente combinable con la anterior, se añaden semillas de cristalización para precipitar FePO₄ y AlPO₄ en la primera etapa de precipitación.

Preferentemente, la semillas de cristalización comprenden cristales de fosfato de aluminio y hierro, dichas semillas se añaden en una cantidad de 0,05-0,3 g/l, tal como 0,05-0,2 g/l, y preferentemente 0,05-0,15 g/l.

La primera y segundas etapas de precipitación se realizan preferentemente a una temperatura en un intervalo de 20 - 95 °C, tal como 55 - 95 °C, tal como 55 - 85 °C, y preferentemente 65-75 °C.

Preferentemente, cada una de las etapas de precipitación tiene un tiempo de residencia en un intervalo de 2 - 24 h, tal como 12 - 18 h, tal como 2 - 12 h, preferentemente 2 - 6 h.

Según una realización, libremente combinable con el aspecto y realizaciones anteriores, en la primera etapa de precipitación se precipita una cantidad más alta de FePO₄ y AlPO₄ que en la segunda etapa de precipitación. El primer precipitado se retira por filtración, y el lixiviado que comprende trazas de aluminio y hierro se conduce a una segunda etapa de precipitación donde el pH se ajusta a un intervalo de pH 2,5 a 6,5, tal como pH 2,5 a 6, preferentemente pH 2,5 a 4. Se forma un segundo precipitado y se retira por filtración. El lixiviado resultante está sustancialmente libre de aluminio y hierro y es rico en metales NMC y litio. En caso de que el lixiviado de la masa negra estuviera sustancialmente libre de cobre, el lixiviado resultante también está libre de cobre. En caso de que el lixiviado de la masa negra comprenda cobre, este se puede retirar después de la retirada del aluminio y el hierro, por ejemplo, mediante precipitación o por extracción con disolvente.

Opcionalmente, este lixiviado se somete a tratamiento adicional para separar litio y metales NMC precipitados en forma de hidróxidos.

Según una realización, libremente combinable con el aspecto y realizaciones anteriores, los precipitados que comprenden FePO₄ y AlPO₄ se lavan con un disolución acuosa de ácido, preferentemente una disolución acuosa que tiene un pH en el intervalo de pH 1,5 - 5,5, preferentemente pH 1,5 - 2,5. El precipitado formado en la primera etapa de precipitación, así como en la segunda etapa de precipitación, se lava con dicha disolución acuosa de ácido, y el filtrado de ácido se recircula a una unidad de lixiviado de masa negra.

El lixiviado de la masa negra está preferentemente sustancialmente libre de cobre o solo contiene pequeñas cantidades de cobre, preferentemente menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm de cobre. Como alternativa, dicho lixiviado puede contener cobre, y en ese caso el cobre se retira posteriormente a la retirada del aluminio y el hierro.

Breve descripción de los dibujos

Ahora se describen diferentes aspectos, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un proceso para la recuperación de metales de cátodo en el reciclaje de baterías. En el diagrama de flujo, una etapa de lixiviado (A) va seguida de una etapa de filtración (B) de la que el residuo de lixiviación se conduce a una etapa de lavado (W). El filtrado de B se conduce a una etapa de extracción de cobre (C) con una etapa de recuperación de cobre asociada (D), por ejemplo, extracción con disolvente de cobre con uno o más (mezclas de) compuesto(s) de extracción específica de cobre, seguido de electroextracción o electrodeposición de cobre, produciendo cobre metálico. Un lixiviado sustancialmente libre de cobre se conduce entonces a una unidad de precipitación de aluminio y hierro (E). Después de retirar el cobre, el aluminio y el hierro, los metales NMC se recuperan en la etapa (F) junto con cantidades mínimas de litio. En la etapa (G) esta cantidad mínima de litio se disuelve selectivamente, produciendo una torta de hidróxido de NMC. La disolución rica en litio de la etapa F se alimenta a una unidad de recuperación de litio (H). Las disoluciones de lavado de la etapas W y G pueden ser recirculadas de nuevo a la etapa inicial de lixiviado A.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de flujo que ilustra una realización donde la operación de precipitación de fosfato de Al y Fe se realiza en una etapa. Un lixiviado (X) que no contiene sustancialmente cobre o solo pequeñas cantidades de cobre entra en un primer tanque de precipitación 200 mediante un ajuste de la unidad de pH 100. Después de un tiempo de residencia predefinido, el contenido del tanque 200 se filtra en un filtro 300, produciendo un precipitado y un lixiviado (Y), en donde el lixiviado está sustancialmente libre de cobre, aluminio y hierro, y es rico en metales NMC y litio. El precipitado se conduce a una unidad de lavado 310 para someterse a una disolución de lavado con ácido, produciendo un precipitado de lavado (Z) de FePO_4 y AlPO_4 con cantidades traza de Li coprecipitado.

La Figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización de la operación de precipitación con fosfato de Al y Fe en dos etapas. Un lixiviado (I) que no contiene sustancialmente cobre o solo pequeñas cantidades de cobre entra en un primer tanque de precipitación 200 mediante un ajuste de la unidad de pH 100. Después de un tiempo de residencia predefinido, el contenido del tanque 200 se filtra en un filtro 300, produciendo un precipitado y un lixiviado. El precipitado se conduce a una unidad de lavado 310 para someterse a una disolución de lavado con ácido, mientras que el lixiviado se conduce a un segundo tanque de precipitación 500 mediante un ajuste de la unidad de pH 400. Después de otro tiempo de residencia, que puede ser igual o diferente a en la etapa previa, el contenido del tanque 500 se filtra en el filtro 600, produciendo un lixiviado IV que está sustancialmente libre de cobre, aluminio y hierro, y es rico en metales NMC y litio, y un precipitado, que se lava en la unidad 610, que comprende aluminio y hierro residuales en forma de fosfatos.

La Figura 4 es un gráfico basado en el Ejemplo 2 que ilustra la dependencia del rendimiento de precipitación de ciertos elementos como fosfatos a diferentes valores de pH. Tras un aumento en el pH a partir de aproximadamente pH 1, diferentes elementos precipitaron a diferentes niveles de pH. La precipitación de Fe y Al empieza a pH 2 y ha precipitado a un pH de 3,2 superior al 99 y 95 %, respectivamente. El P sigue una tendencia similar al Al. Para Cu y Zn, la precipitación empieza a un pH superior a 3 y se alcanza un rendimiento de precipitación próximo al 100 % a aproximadamente pH 6,4. Con respecto al Co, Ni, Mn y Mg, el rendimiento de precipitación no supera el 60 % incluso a un aumento hasta aproximadamente pH 6,4. El Li no precipita.

Descripción

Antes de describir la presente invención, se debe entender que la terminología empleada en el presente documento se usa con el fin de describir realizaciones particulares solo y no pretende ser limitante, puesto que el alcance de la presente invención se limitará solo por las reivindicaciones adjuntas.

Las baterías se pueden dividir *grasso modo* en baterías desechables y recargables. Las baterías desechables son principalmente alcalinas, lo que significa que el cátodo está hecho de óxido de manganeso, el ánodo es un polvo de cinc y el electrolito es hidróxido potásico. Actualmente, una proporción muy grande de todas las baterías desechables terminan en el vertedero. Las baterías recargables se pueden basar en diferente química, ilustrada por la cada vez más popular batería de ion litio, donde el óxido de litio y cobalto se usa como cátodo y el carbono como ánodo. Otro ejemplo es la batería basada en níquel-cadmio, níquel-cinc y las baterías de níquel-hidruro metálico. Aunque las baterías recargables pueden ser recargadas cientos o incluso miles de veces, y usadas durante un largo tiempo, con el tiempo necesitarán ser desechadas. Para minimizar el residuo y para conservar los recursos de la tierra, es necesario reciclar tanto las baterías desechables como las recargables y recuperar sus componentes. En la presente divulgación, el término "batería" pretende comprender las baterías tanto desechables como recargables. Una batería comprende muchos materiales diferentes, tales como plástico y metal que constituye su carcasa, los materiales de cátodo y ánodo, y un electrolito. El reciclaje de las baterías empieza clasificando las baterías usadas según sus composición química, y luego aplastándolas o triturándolas. Las baterías trituradas se mueven entonces a lo largo de una cinta transportadora hasta un agitador, donde pasan a través de una serie de filtros. Los fragmentos de plástico y metal se separan, se lavan y se recogen para su reciclaje.

Este proceso de trituración y refino da como resultado un producto llamado 'masa negra', que contiene materiales de electrolito, cátodo y ánodo, y otros componentes. Como la clasificación de baterías es difícil, y algunas veces se descuida,

la composición de la masa negra variará. Los ejemplos de diferentes composiciones de masa negra (MN) ricas en níquel, NMC o cobalto se facilitan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Composiciones de masa negra (MN)

	Al	Co	Ni	Mn	Li	Fe	Cu	Grafito
MN rica en níquel (% en peso)	3	2,67	21,13	2,47	3,71	0,90	3,89	26,69
MN rica en NMC (% en peso)	3	9,4	9,61	9,12	3,95	0,12	4,25	29,13
MN rica en cobalto (% en peso)	3	26,41	0,10	0,10	3,70	0,90	3,89	26,71

En la presente descripción y reivindicaciones, el término "masa negra" se usa así para describir el contenido interno aplastado o triturado de las baterías, alimentado a un proceso de reciclaje, después de la retirada del plástico, partes de metal sólido, etc.

Los términos "materiales de cátodo" y "metales de cátodo" se usan indistintamente para describir los materiales o metales que constituyen el cátodo en una batería. Los materiales de cátodo comunes son óxido de litio y cobalto (también denominado cobaltato de litio), óxido de litio y manganeso (también conocido como espinela o manganato de litio), fosfato de litio y hierro, así como litio, níquel, manganeso y cobalto (frecuentemente abreviado NMC) y óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (NCA).

La gran mayoría de las baterías de ion litio usan grafito en polvo como material de ánodo. Sin embargo, el término "material de ánodo" comprende grafito natural y artificial, carbono activo, negro de carbón, aditivos conductores, LTO (titanato de litio), silicio funcionalizado en la superficie y grafeno en polvo de alto rendimiento.

Finalmente, se debe observar que, como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la recuperación de aluminio y hierro en el reciclaje de baterías recargables, en donde dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un lixiviado de masa negra,
- b) añadir ácido fosfórico (H_3PO_4) al lixiviado de la etapa a),
- c) ajustar el pH para formar fosfato de hierro ($FePO_4$) y fosfato de aluminio ($AlPO_4$),
- d) precipitar y retirar el $FePO_4$ y $AlPO_4$ formados, y
- e) formar un filtrado para la recuperación de metales de cátodo.

El lixiviado en la etapa a) está preferentemente sustancialmente libre de cobre, que significa que sustancialmente no contiene cobre o solo pequeñas cantidades de cobre, conteniendo preferentemente menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm de cobre. En la alternativa, el lixiviado puede contener cobre, y el cobre se puede retirar posteriormente a la retirada del aluminio y hierro, por ejemplo mediante precipitación o por extracción con disolvente.

El lixiviado tiene normalmente un pH inferior a 1,5, tal como inferior a 1, y preferentemente inferior a 0,7, tal como aproximadamente pH 0,5.

El hierro y el aluminio tienen baja solubilidad como fosfatos en su estado trivalente y la adición de H_3PO_4 al primer lixiviado precipita, por lo tanto, eficientemente el hierro y el aluminio para su posterior recuperación. La precipitación de Fe y Al en forma de fosfatos es ventajosa en comparación con la precipitación en forma de hidróxidos, ya que los hidróxidos de Al y Fe tienden a absorber metales NMC y litio. Además, los fosfatos de Al y Fe son más fáciles de separar por filtración y también más fáciles de lavar que los hidróxidos correspondientes.

Según una realización de dicho aspecto, la precipitación se realiza como dos etapas separadas a diferente pH, que es ventajoso debido a que se logra una mayor eficiencia en la retirada de aluminio y hierro. En dicho caso, la primera etapa se puede realizar usando las mismas condiciones que en una única etapa precipitación.

En la primera etapa de precipitación se ajusta el pH, opcionalmente con álcali, hasta un intervalo de pH 1,5 a 4, tal como pH 1,5 a 3,5, preferentemente pH 1,5 a 3. En una segunda etapa el pH se ajusta, opcionalmente con álcali, hasta un intervalo de pH 3 a 6,5, tal como pH 3 a 6, preferentemente pH 3 a 5,5.

Preferentemente, se añaden semillas de cristalización para precipitar FePO_4 y AlPO_4 en la primera etapa de precipitación. La adición de semillas de cristalización promueve la cristalización y facilita la aglomeración de FePO_4 y AlPO_4 y, por lo tanto, permite la eficiente separación por filtración.

5 Preferentemente, las semillas de cristalización comprenden cristales de fosfato de aluminio y hierro, y dichas semillas se añaden en una cantidad de 0,05-0,3 g/l, tal como 0,05-0,2 g/l, y preferentemente 0,05-0,15 g/l.

La realización de la primera precipitación a un pH bajo tiene la ventaja de minimizar la coprecipitación de litio y metales NMC. Cuando la segunda etapa de precipitación se realiza, están presentes menos sólidos. Esto es ventajoso, ya que
10 esto contrarresta la tendencia de la coprecipitación a mayor pH.

La primera y segunda etapas de precipitación se realizan normalmente a una temperatura en un intervalo de 20-95 °C, tal como 55-95 °C, tal como 55-85 °C, y preferentemente 65-75 °C. Una ventaja es que la eficiencia de la precipitación es mayor a una temperatura elevada.
15

Las etapas de precipitación tienen normalmente un tiempo de residencia en el intervalo de 2 - 24 h, tal como 12-18 h, tal como 2 -12 h, preferentemente 2 - 6 h, y ventajosamente, esto permite que se forme y aglomere una alta cantidad de FePO_4 y AlPO_4 . La temperatura y el tiempo se correlacionan; si la temperatura es más alta, el tiempo será más corto y viceversa.
20

Preferentemente, precipita una cantidad más alta de FePO_4 y AlPO_4 en la primera etapa de precipitación que en la segunda etapa de precipitación puesto que en el primer lixiviado están presentes más FePO_4 y AlPO_4 que pueden precipitar.

25 Preferentemente, el precipitado que comprende FePO_4 y AlPO_4 se lava con una disolución acuosa que tiene un pH en el intervalo de pH 1,5 - 5,5, preferentemente pH 1,5 - 2,5, para el eficiente lavado.

En una realización preferida, el filtrado contiene litio, níquel, manganeso y cobalto en cantidades adecuadas para la recuperación, y está sustancialmente libre de aluminio, cobre y hierro, tal como que contiene menos de 10 ppm, preferentemente menos de 5 ppm de aluminio y/o hierro y/o cobre. Una técnica adecuada para determinar dichas cantidades es la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
30

El proceso desvelado en el presente documento da como resultado una retirada más eficaz de hierro y aluminio, mientras que se minimiza la coprecipitación de valiosos metales NMC, níquel, manganeso y cobalto. Simultáneamente, el proceso da como resultado la producción de un filtrado rico en litio que está sustancialmente libre de cobre, hierro y aluminio, y que, por lo tanto, es muy apto tanto para la precipitación de metales NMC como para la recuperación de litio.
35

Ejemplos

40 Ejemplo 1: Precipitación de fosfato de Al y Fe realizada en una etapa

Un lixiviado (X) del que se ha retirado sustancialmente todo el cobre se conduce a una unidad de precipitación 100 como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2. En este ejemplo, el flujo de lixiviado es aproximadamente 60 l/h y el pH de este lixiviado inicial es aproximadamente 0,5. En una primera etapa, el pH se ajusta a aproximadamente 2,5 mediante la
45 adición de 85 % de ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido sódico (NaOH , sólido). El lixiviado se recoge en un tanque de precipitación 200, al que se añaden semillas de cristalización (cristales de fosfato de Al y Fe), a una concentración de aproximadamente 0,1 g/l en dicho tanque. El tiempo de residencia en el primer tanque de precipitación es preferentemente aproximadamente 24 h a una temperatura de al menos 70 °C, tras lo cual el contenido se conduce a una unidad de separación 300, por ejemplo un filtro, y se separa en un precipitado y un filtrado (Y). El precipitado se conduce a una
50 unidad de lavado 310, produciendo un precipitado lavado (Z) de FePO_4 y AlPO_4 con cantidades traza de Li y NMC coprecipitados.

Ejemplo 2: Precipitación de fosfato de Al y Fe realizada en dos etapas

55 Un lixiviado (I) del que se ha retirado sustancialmente todo el cobre se conduce a una unidad de precipitación 100 como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3. En este ejemplo, el flujo de lixiviado es aproximadamente 60 l/h y el pH de este lixiviado inicial es aproximadamente 0,5. En una primera etapa, el pH se ajusta a aproximadamente 2,5 mediante la adición de 85 % de ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido sódico (NaOH , sólido). El lixiviado se recoge en un primer tanque de precipitación 200, al que se añaden semillas de cristalización (cristales de fosfato de Al y Fe), a una concentración de
60 aproximadamente 0,1 g/l en dicho tanque. El tiempo de residencia en el primer tanque de precipitación es preferentemente aproximadamente 24 h a una temperatura de al menos 70 °C, tras lo cual el contenido se conduce a una unidad de separación 300, por ejemplo un filtro, y se separa en un precipitado y un filtrado.

El precipitado se conduce a una unidad de lavado 310, produciendo un precipitado de lavado (II) de FePO_4 y AlPO_4 con cantidades traza de Li y NMC coprecipitados y un filtrado (III). Este filtrado (III) se recircula preferentemente, por ejemplo, conduciéndolo a una unidad de lixiviado aguas arriba en el proceso de reciclaje (no mostrado).
65

El pH del filtrado del tanque de precipitación 200 y la unidad de separación 300 se ajusta a aproximadamente pH 5, en la unidad 400, por ejemplo, mediante la adición de NaOH y se conduce a un segundo tanque de precipitación 500. El tiempo de residencia en el segundo tanque de precipitación es preferentemente aproximadamente 24 h a una temperatura de al menos 70 °C. Opcionalmente, se añaden semillas de cristalización (cristales de fosfato de Al y Fe), a una concentración de aproximadamente 0,1 g/l en dicho tanque. El contenido del segundo tanque de precipitación se conduce entonces a una unidad de separación 600, por ejemplo un filtro, produciendo un filtrado rico en litio (IV) libre de Cu, Al y Fe, y un precipitado sólido. Este precipitado se lava preferentemente, en la unidad 610, produciendo un precipitado sólido lavado (VI) que contiene Al y Fe residuales, y Ni, Mn y Co coprecipitados, y un filtrado (VII) que se recircula para lavar el precipitado de fosfato de Al y Fe en la unidad 310.

La precipitación de Al-Fe funciona sin disolventes orgánicos, usando solo productos químicos a granel tales como NaOH y H₃PO₄, y produce una corriente acuosa rica en NMC que está sustancialmente libre de Cu, Al y Fe. Se forman dos corrientes de precipitado, un precipitado principal que consiste sustancialmente en FePO₄ y AlPO₄ con cantidades mínimas de Ni, Mn y Co coprecipitados, y un segundo precipitado, que comprende FePO₄ y AlPO₄ residuales y Ni, Mn y Co coprecipitados con un flujo entrante de 60 l/h de un lixiviado que tiene una composición típica para procesos de reciclaje de baterías, y se produce una estimación de 60 l/h de lixiviado rico en litio / filtrado. La corriente principal de precipitado será de aproximadamente 1,5 kg/h y la corriente secundaria de precipitado 0,3 kg/h, que indica que el precipitado principal es de hecho el Al y los nuevos fosfatos.

Una disolución acuosa de ácido se añade preferentemente a la unidad de lavado 610, y el filtrado se conduce a la unidad de lavado 310. El consumo de agua se minimiza, ya que el filtrado de la unidad 310 se recircula a operaciones unitarias aguas arriba en el proceso de reciclaje / recuperación. Los flujos de proceso estimados se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3. Flujos de proceso estimados en la unidad de precipitación de fosfato de Al-Fe

	Entrada	Salida
Lixiviado sin Cu	60 l/h	
Ácido fosfórico (85 %)	1,5 kg/h	
Hidróxido sódico	0,75 kg/h + 1,2 kg/h	
Agua	3,6 L/h	
FePO ₄ y AlPO ₄ con cantidades traza de Li y metales NMC		1,5 kg/h
Filtrado rico en NMC sin Cu, Al, Fe		60 l/h
Fosfato de Al y Fe residual, metales NMC coprecipitados		0,3 kg/h
Filtrado		3,6 l/h

En un proceso a escala industrial, el primer lixiviado sin cobre se añade normalmente en una cantidad de 40.000-80.000 l/h, tal como 50.000-70.000 l/h, o preferentemente 55.000-65.000 l/h. Se añade ácido fosfórico, H₃PO₄, a una concentración del 85 % normalmente al primer lixiviado en una cantidad de 500-2500 kg/h, tal como 1000-2000 kg/h, preferentemente 1250-1750 kg/h, hasta un pH de aproximadamente 2,5 en la primera etapa de precipitación.

En una segunda etapa de precipitación, se añade normalmente NaOH (s) al primer lixiviado en una cantidad de 250-1500 kg/h, tal como 500-1000 kg/h, preferentemente 700-800 kg/h, para ajustar el pH a aproximadamente pH 5 para la segunda precipitación.

Como alternativa, donde el primer lixiviado de la masa negra contiene cobre, este se puede retirar después de la retirada del aluminio y el hierro, por ejemplo mediante precipitación o extracción con disolvente.

El proceso desvelado en el presente documento tiene varias ventajas. La precipitación de Al y Fe en forma de fosfatos minimiza la coprecipitación de litio y metales NMC. Además, los fosfatos de Al y Fe son más fáciles de filtrar y el precipitado formado es más fácil de lavar que, por ejemplo, un precipitado de los hidróxidos correspondientes.

Además, el proceso es muy flexible y puede manipular los lixiviados de masa negra entrante con cantidades variables de aluminio y hierro, ya que estos se retiran eficientemente en una etapa temprana. Esto es particularmente ventajoso ya que la recuperación a gran escala de baterías de ion litio recargables implicará la manipulación de masa negra de composición variable. El proceso desvelado en el presente documento garantizará una recuperación eficiente de los metales NMC y litio también cuando varíe la composición de lixiviado inicial.

Ejemplo 3: Evaluación del rendimiento de precipitación de elementos principales a diferentes valores de pH como fosfatos

Se añadió una cantidad equivalente a un exceso del 10 % con respecto al H_3PO_4 (puro) estequiométrico necesario idealmente para precipitar el hierro y el aluminio a un volumen específico de lixiviado y se mezcló durante 30 min (en este caso, se prepararon aproximadamente 60 ml de disolución madre. Esto significa que se añadieron 4,52 ml de H_3PO_4 al 85 % a 55 ml de lixiviado, lo que sería equivalente a 82 ml de ácido por 1 l de lixiviado).

5

Después, esta disolución se vertió en viales de vidrio pequeños de manera que en el vial hubiera un volumen de 5 ml de la disolución. Entonces, se añadieron lentamente 700 g/l de NaOH para aumentar el pH de la disolución, haciéndolo ideal para precipitar hierro y aluminio con los fosfatos presentes en la disolución.

10

Se realizaron experimentos a temperatura ambiente de 22 °C en viales de vidrio de 20 ml. Para asegurar una mezcla y reacción completas de los compuestos de estudio, las disoluciones se agitaron durante 2 h después de la adición de NaOH.

15

La Tabla 4 así como la Fig. 4 compilan los resultados obtenidos después de las mediciones de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) de la composición de la disolución después de llevar a cabo los experimentos con diferentes cantidades de NaOH añadidas y a diferentes valores de pH.

Tabla 4. % de rendimiento de precipitación de diferentes elementos presentes en la disolución de lixiviado del Ejemplo 2.

% de rendimiento de precipitación

pH	NaOH {g/l}	Co	Ni	Mn	Li	Zn	Cu	Fe	P	Mg	Al
1,13	70	0,0	2,5	1,3	0,0	0,0	1,8	0,4	0,2	0,0	0,0
1,26	73,5	0,0	1,9	2,0	0,0	0,0	2,4	0,5	0,0	0,0	0,0
1,4	77	0,0	2,6	2,6	0,0	0,0	2,6	1,5	0,0	0,0	0,0
1,56	80,5	0,0	1,4	0,8	0,0	0,0	1,3	1,1	0,0	0,0	0,0
1,78	84	0,0	1,8	1,8	0,0	0,0	2,5	1,5	0,0	0,0	0,0
2,1	91	0,0	1,4	1,2	0,0	0,0	1,8	79,9	35,1	0,0	28,7
2,11	94,5	0,0	2,5	1,3	0,0	0,0	3,2	81,6	40,2	0,0	34,5
2,26	98	0,0	1,6	1,5	0,0	0,0	2,6	92,4	58,1	0,0	52,7
2,76	101,5	0,0	1,0	0,5	0,0	0,0	3,4	99,4	88,3	0,0	87,8
3,26	105	0,0	1,0	1,8	0,0	4,8	10,2	100,0	94,3	0,5	95,7
6,43	158,2	54,2	58,1	53,3	0,0	99,4	99,9	100,0	99,3	32,2	99,9

20

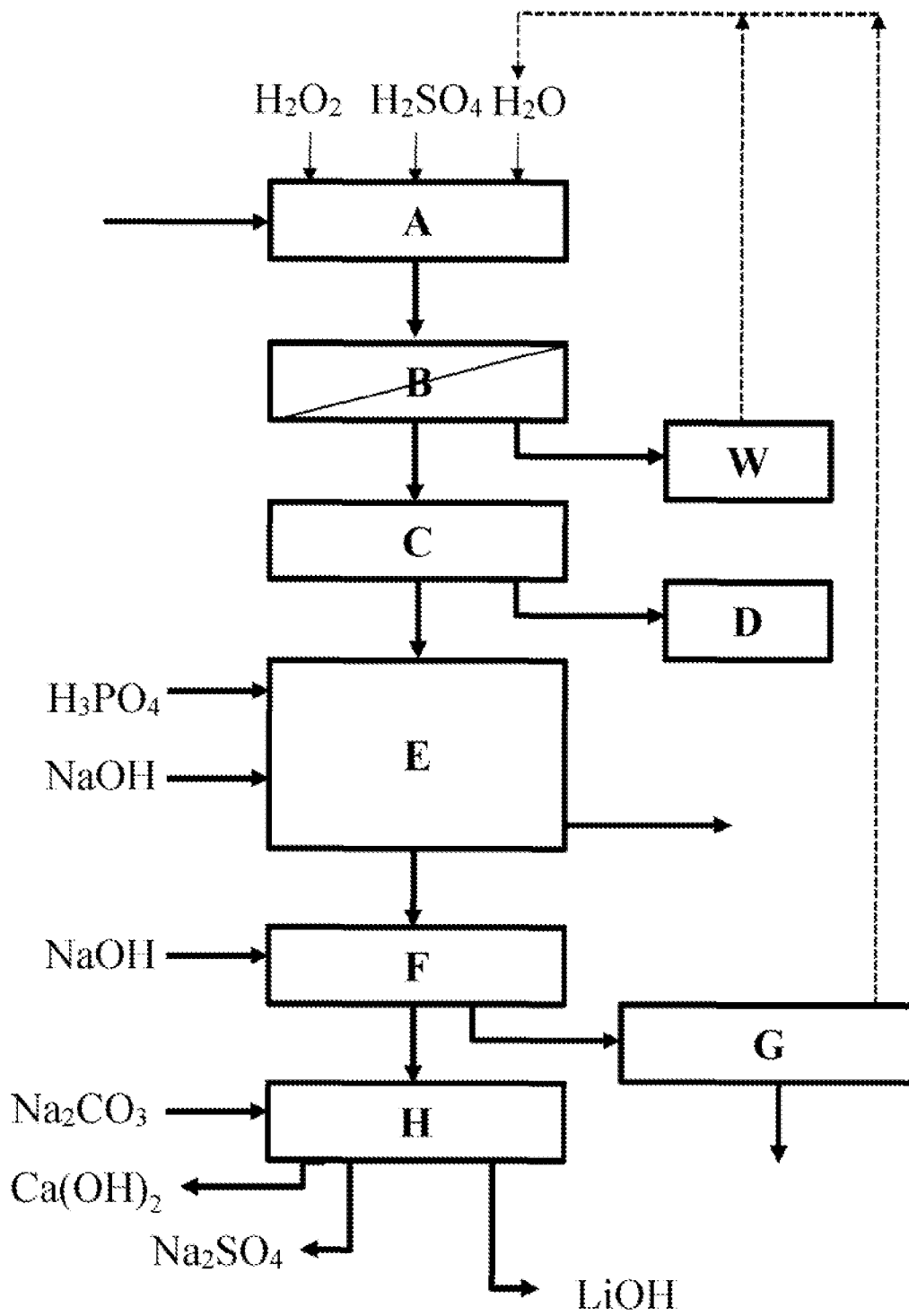
Los rendimientos de precipitación para P están de acuerdo con los rendimientos de precipitación para Fe y Al como resultado de la formación de precipitados de fosfato de hierro-aluminio. El 10 % de exceso de fósforo es suficiente para precipitar Fe y Al y selectivo contra el resto de los elementos a un pH inferior a 3,5.

25

Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica puede, usando la presente descripción, que incluye los ejemplos, utilizar la presente invención en toda su extensión. Por tanto, aunque la invención se ha descrito en el presente documento con respecto a sus realizaciones preferidas, que constituyen el mejor modo actualmente conocido por los inventores, se debe entender que pueden hacerse los diversos cambios y modificaciones que serían obvios para un experto en la técnica sin apartarse del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la retirada de aluminio y hierro en el reciclaje de baterías recargables, comprendiendo dicho proceso:
 - a) proporcionar un lixiviado de masa negra,
 - b) añadir ácido fosfórico, H_3PO_4 , al lixiviado de la etapa a),
 - c) ajustar el pH para formar fosfato de hierro, $FePO_4$, y fosfato de aluminio, $AlPO_4$,
 - d) precipitar y eliminar el $FePO_4$ y el $AlPO_4$ formados, y
 - e) formar un filtrado para la recuperación de metales de cátodo.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde las baterías recargables son baterías de ion litio recargables.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde la precipitación se realiza en dos etapas a pH diferente.
4. El proceso según la reivindicación 3, en donde el pH en una primera etapa de precipitación se ajusta a un intervalo de pH 1,5 a 4, tal como pH 1,5 a 3,5, preferentemente pH 1,5 a 3.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, en donde el pH, en una segunda etapa, se ajusta a un intervalo de pH 2,5 a 6,5, tal como pH 2,5 a 6, preferentemente pH 2,5 a 4.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en donde las semillas de cristalización se añaden para precipitar $FePO_4$ y $AlPO_4$ en la primera etapa de precipitación.
7. El proceso según la reivindicación 6, en donde las semillas de cristalización comprenden cristales de fosfato de aluminio y hierro y en donde dichas semillas se añaden en una cantidad de 0,05-0,3 g/l, tal como 0,05-0,2 g/l, preferentemente 0,05-0,15 g/l.
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 7, en donde la primera y segunda etapas de precipitación se realizan a una temperatura en un intervalo de 20 - 95 °C, tal como 55 - 95 °C, tal como 55 - 85 °C, preferentemente 65 - 75 °C.
9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 8, en donde cada etapa de precipitación tiene un tiempo de residencia en un intervalo de 2 - 24 h, tal como 12 - 18 h, tal como 2 - 12 h, preferentemente 2 - 6 h.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 9, en donde en la primera etapa de precipitación precipita una cantidad más alta de $FePO_4$ y $AlPO_4$ que en la segunda etapa de precipitación.
11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el precipitado que comprende $FePO_4$ y $AlPO_4$ se lava con una disolución acuosa que tiene un pH en un intervalo de pH 1,5 - 5,5, preferentemente pH 1,5 - 2,5.
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el filtrado comprende litio, níquel, manganeso y cobalto, y menos de 10 ppm, tal como menos de 5 ppm de aluminio y/o hierro y/o cobre.
13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 - 12, en donde el lixiviado de la masa negra en la etapa a) está sustancialmente libre de cobre.
14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 - 12, en donde el cobre se recupera posteriormente a la retirada del aluminio y el hierro.

**Fig. 1**

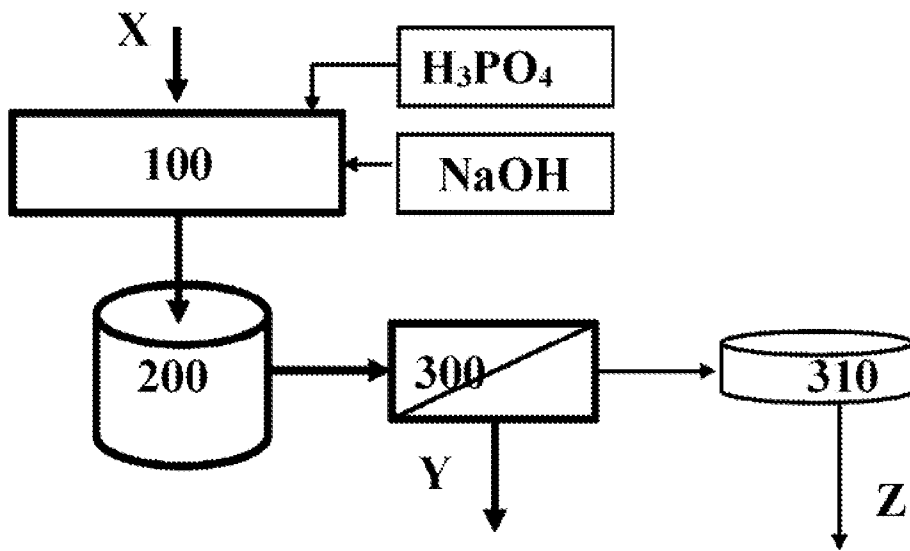


Fig. 2

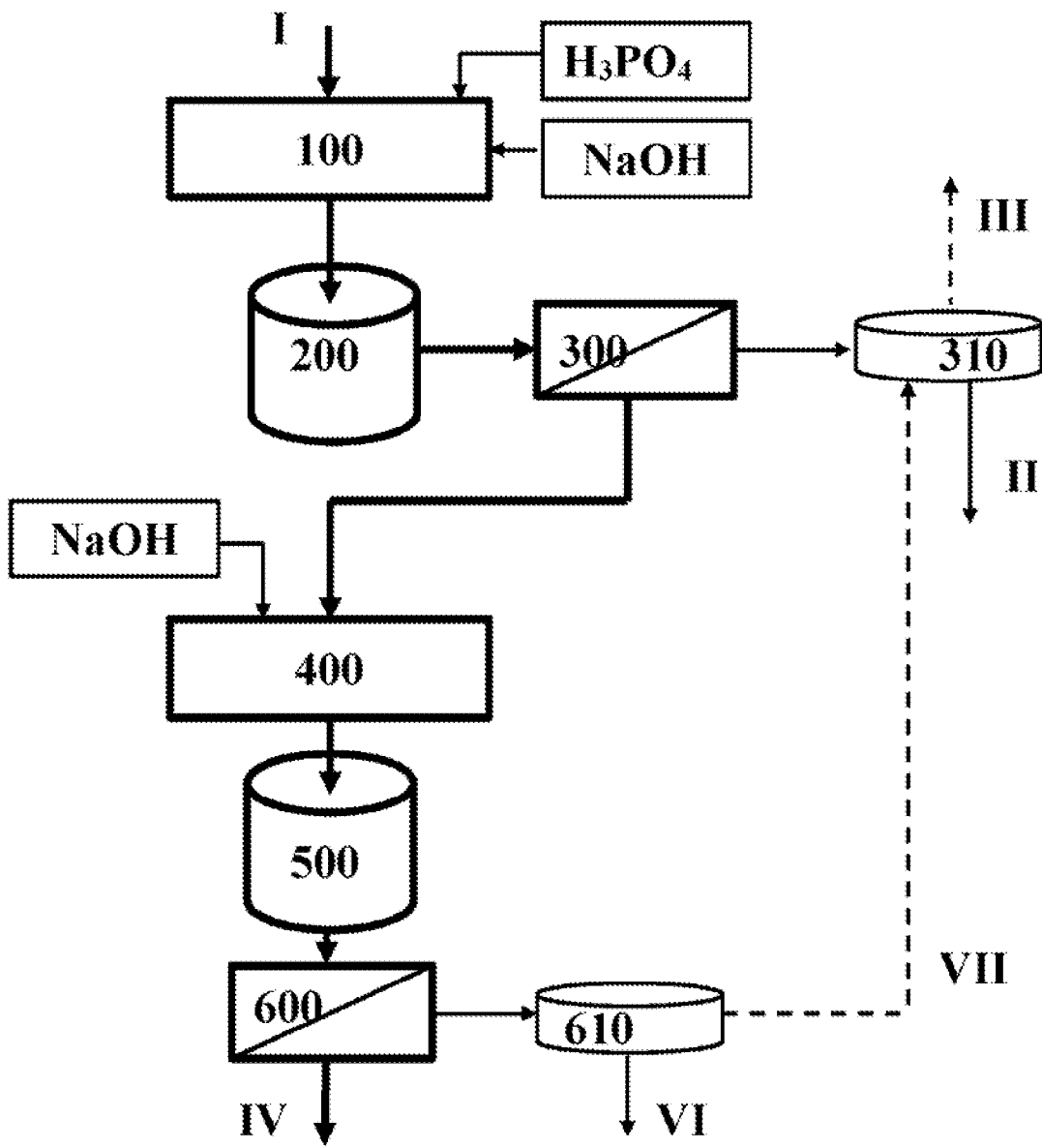


Fig. 3

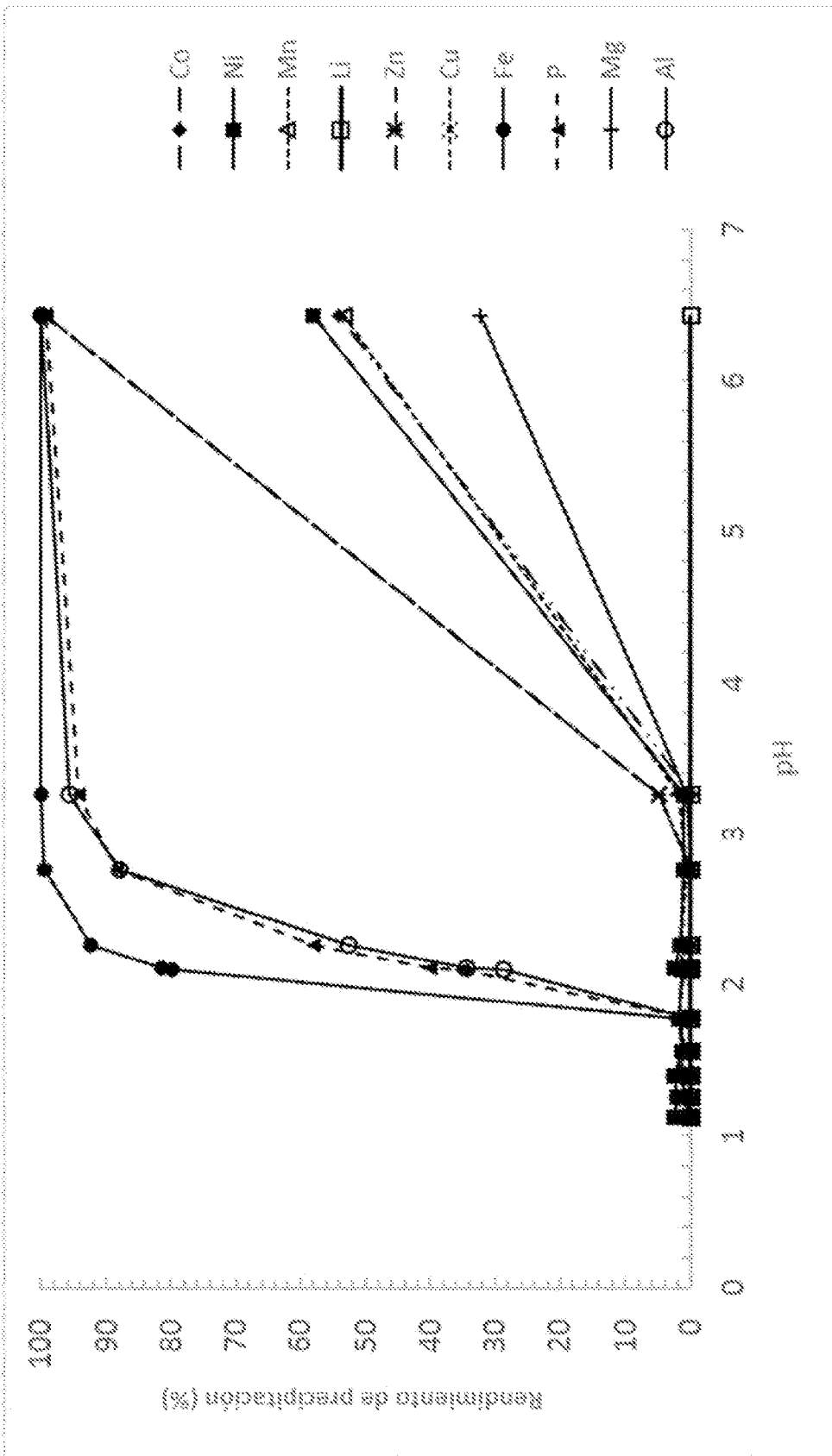


Fig. 4