

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 442**

21 Número de solicitud: 202390241

51 Int. Cl.:

B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2013.01)
C02F 101/20 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

31.08.2022

30 Prioridad:

26.11.2021 CN 202111425519

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.09.2024

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**ZHONG, Yingsheng;
LI, Aixia;
YU, Haijun;
XIE, Yinghao;
LU, Zhixu y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Adsorbente magnético a base de aluminio y método de preparación del mismo**

57 Resumen:

La presente invención divulga un adsorbente magnético a base de aluminio y un método de preparación del mismo. El método de preparación comprende los siguientes pasos: mezclar un polvo de escoria de negro de carbono, óxido de aluminio poroso y una disolución polar, calcinar los mismos, luego mezclar el polvo magnético con un agente de reticulación, luego inyectando los mismos en un molde de conformación para el tratamiento y la conformación, luego extraer los mismos y activar los mismos, para obtener el adsorbente magnético a base de aluminio. El adsorbente magnético a base de aluminio preparado por el método de preparación tiene una propiedad de adsorción relativamente alta y puede adsorber iones metálicos de baja concentración en aguas residuales generadas por la recuperación húmeda de pozos de baterías residuales.

ES 2 978 442 A2

DESCRIPCIÓN

Adsorbente magnético a base de aluminio y método de preparación del mismo

5 Campo de la invención

La presente solicitud se refiere al campo técnico de la preparación de adsorbentes, en particular a un adsorbente magnético a base de aluminio y a un método de preparación del mismo.

10

Antecedentes de la invención

Actualmente, los métodos para reciclar metales valiosos de las baterías residuales se pueden dividir ampliamente en reciclaje de procesos húmedos y reciclaje de procesos pirogénicos. El proceso de reciclaje de proceso húmedo es el siguiente: lixiviar materiales positivos y negativos mediante la adición de un ácido oxidante fuerte, separar una escoria de negro de carbono de los materiales negativos, añadir un álcali y hierro a la disolución de lixiviación para eliminar aluminio y cobre, extraer la separación, añadir amoníaco y álcali, y envejecer para preparar un precursor ternario. Sin embargo, la escoria de negro de carbono, un metaaluminato, un sulfato (sulfato de sodio, manganeso, cobalto y níquel) producidos en el proceso de reciclaje son tratados como residuos sólidos y no han sido reutilizados con alto valor. Además, después de que las aguas residuales producidas durante el reciclaje de proceso húmedo se procesan en precipitación mediante la adición de álcali, prensa de filtro, desaminación y filtración de arena, todavía contiene iones metálicos, tales como níquel, cobalto, manganeso, sodio, litio con concentraciones ultra bajas. Es necesario utilizar un adsorbente para realizar un reciclaje de adsorción para los iones metálicos residuales en las aguas residuales. Sin embargo, el rendimiento de adsorción del adsorbente existente es deficiente, y la eficiencia de adsorción debe mejorarse aún más.

30 Breve descripción de la invención

La presente solicitud está dirigida a resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la tecnología convencional. Para este fin, la presente solicitud proporciona un adsorbente magnético a base de aluminio y un método de preparación del mismo, en donde el adsorbente magnético a base de aluminio preparado por el método de preparación tiene una fuerte absorción, que podría absorber los iones metálicos con una baja concentración en

35

las aguas residuales producidas en el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales.

Los objetivos anteriores de la presente solicitud se logran mediante las soluciones técnicas como a continuación:

- 5 un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos: mezclar un polvo de escoria de negro de carbono, una alúmina porosa con una disolución de polaridad, calcinar y luego mezclar un polvo magnético con un agente reticulante, usar la mezcla para llenar un molde de conformación para su tratamiento, moldeado y extracción, y luego realizar un tratamiento de activación para obtener un
10 adsorbente magnético a base de aluminio.

- Preferiblemente, el polvo de escoria de negro de carbono se obtiene lavando, secando y moliendo la escoria de negro de carbono, en donde la escoria de negro de carbono es un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el
15 reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales.

Preferiblemente, el diámetro de partícula del polvo de escoria de negro de carbono es inferior a 500 μm .

- 20 Preferiblemente, el método de preparación de la alúmina porosa es: disolver un metaaluminato en agua para preparar una disolución, ajustar el pH de la disolución a 3,1-3,4 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, ajustar el pH de la disolución nuevamente a 5,8-9,6, y luego añadir un agente anti-hidratación a la disolución, agitar, permanecer inmóvil, y lavar, secar y calcinar el precipitado para obtener una alúmina porosa,
25 en donde el metaaluminato es un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales.

- Preferiblemente, en el método de preparación de la alúmina porosa, la temperatura de
30 calcinación es de 400-600 °C, y el tiempo de duración de la calcinación es de 4,5-8 h.

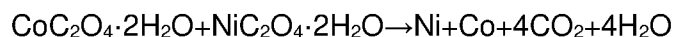
Preferiblemente, el agente anti-hidratación se selecciona de al menos uno de un oxalato y un citrato.

- 35 Preferiblemente, el método de preparación de un polvo magnético es: disolver un sulfato en una disolución ácida, añadir ácido oxálico y/o disolución de oxalato a la disolución para

obtener una precipitación, y luego calcinar, enfriar y absorber magnéticamente el precipitado para preparar un polvo magnético que contenga níquel y cobalto, en donde el sulfato es un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales, y los componentes principales del sulfato son sulfatos de sodio, manganeso, cobalto y níquel.

Preferiblemente, en el método de preparación del polvo magnético, la concentración de ácido oxálico y/o disolución de oxalato es 0,1-40 % en peso, y el oxalato es al menos uno de oxalato de amonio, oxalato de sodio, oxalato de litio y oxalato de potasio.

Preferiblemente, en el método de preparación de un polvo magnético, el proceso de calcinación es calcinación bajo ambiente anóxico, la temperatura de calcinación es de 300-350 °C, y el tiempo de duración de la calcinación es de 3-7 h, en donde el principio de una descomposición anóxica a alta temperatura del oxalato de níquel y el oxalato de cobalto es:



Preferiblemente, la disolución de polaridad es al menos una de fenol, tetrahidrofurano, ácido orgánico, n-butanol, butanol, propanol, glicerina, etanol y ácido acético.

Preferiblemente, el agente reticulante es al menos uno de enoato de metilo, estireno, vinilaminas y m-fenilenodiamina.

Preferiblemente, la relación de la masa del polvo de escoria de negro de carbono, la masa de la alúmina porosa y el volumen de la disolución de polaridad (p/p/v) es (20-60):(160-200):(160-200).

Preferiblemente, la relación entre el volumen del agente reticulante y la masa de polvo magnético (v/p) es (15-50): (60-100).

Preferiblemente, la alúmina porosa se mezcla con la disolución de polaridad y la mezcla se utiliza para llenar el molde de conformación para la calcinación, en donde la temperatura de calcinación es de 250-450 °C, y el tiempo de duración de la calcinación es de 1-3,5 h.

Preferiblemente, el molde de conformación está provisto de un primer tanque de moldeo y una pluralidad de segundos tanques de moldeo dispuestos simétricamente, en donde el primer tanque de moldeo está en comunicación con los segundos tanques de moldeo; en donde,

después de la escoria de negro de carbono en polvo, la alúmina porosa se mezcla con la disolución de polaridad, la mezcla se inyecta y se utiliza para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación para calcinar; después de que el polvo magnético se mezcla con el agente de reticulación, la mezcla se inyecta y se utiliza para llenar los segundos tanques de moldeo del molde de conformación.

Preferiblemente, el tratamiento de activación es un tratamiento de sumergir el producto extraído en un ácido caliente a 50-60 °C.

Más preferiblemente, el ácido utilizado en el tratamiento de activación es 0,001-0,2 M de al menos uno de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico.

Un adsorbente magnético a base de aluminio, que se prepara mediante el método de preparación anterior.

Uso del adsorbente magnético a base de aluminio mencionado anteriormente en el tratamiento de aguas residuales producidas por el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales.

Los efectos beneficiosos logrados mediante la presente solicitud son los siguientes:

(1) El adsorbente magnético a base de aluminio preparado por el método de preparación del adsorbente magnético a base de aluminio de la presente invención tiene una capacidad de adsorción relativamente fuerte a los iones de níquel, cobalto, manganeso, sodio y litio en las aguas residuales producidas por el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales. Por un lado, la adición de polvo de escoria de negro de carbono puede mejorar la polaridad y las propiedades ácido-base del adsorbente a base de aluminio, mejorar la resistencia mecánica del adsorbente y evitar que se hinche y se rompa cuando se sumerge en aguas residuales. Por otro lado, el rendimiento de adsorción del adsorbente magnético a base de aluminio a los iones metálicos en las aguas residuales puede mejorarse significativamente después de ser sometido a un tratamiento de activación;

(2) durante el método de preparación del adsorbente magnético a base de aluminio de la presente invención, en la preparación de la alúmina porosa, cuando el hidróxido de aluminio se precipita y se calcina, a medida que aumenta la temperatura, el hidróxido de aluminio se deshidrata gradualmente en alúmina, y la mayoría de las moléculas de agua todavía están unidas en su superficie mediante la unión de los enlaces de hidrógeno. Cuando la temperatura alcanza los 200 °C, la mayor parte del agua se desorbe a alta temperatura, y una pequeña

cantidad de agua reacciona con alúmina para producir -OH, y el -OH está en condensación con el Al^{3+} en la parte deshidratada, por lo que la alúmina porosa obtenida se puede adsorber con agua y cationes. Al mismo tiempo, se produce una estructura quelato estable mediante la adición de citrato/oxalato y Al^{3+} , lo que puede evitar que H_2O y Al^{3+} se pongan en contacto para generar un fenómeno de hidratación, y evitar que H_2O bloquee los canales iónicos del adsorbente u ocupe los sitios activos que pueden adsorber iones, mejorando así la capacidad de adsorción del adsorbente magnético a base de aluminio preparado;

(3) Actualmente, en el mercado, la fuente de aluminio del adsorbente a base de aluminio proviene del aluminio metálico, que es costoso, y el proceso de modificación es complicado y se requiere una gran cantidad de materias primas químicas. Sin embargo, las fuentes del adsorbente magnético a base de aluminio preparado con el método de preparación de la presente invención provienen de los productos obtenidos en el reciclaje de las baterías residuales. El metaaluminato, el sulfato y la escoria de negro de carbono son todos productos obtenidos por oxidación ácida lixiviando el polvo de la batería o los residuos sólidos obtenidos en el proceso de reciclaje de la batería. Por lo tanto, el material principal del adsorbente proviene de la reutilización del material residual. Además, el adsorbente magnético a base de aluminio producido en la presente invención puede ser reutilizado con una alta reciclabilidad.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una vista esquemática de un molde de conformación de acuerdo con el ejemplo 1;

La FIGURA 2 es un gráfico SEM de un adsorbente magnético a base de aluminio de acuerdo con el ejemplo 1;

La FIGURA 3 es un gráfico SEM de un adsorbente magnético a base de aluminio de acuerdo con el ejemplo 3;

La FIGURA 4 es un gráfico isotérmico de la adsorción-desorción N_2 del adsorbente magnético a base de aluminio de acuerdo con el ejemplo 1;

La FIGURA 5 es un gráfico de distribución de un ancho de poro del adsorbente magnético a base de aluminio de acuerdo con el ejemplo 1;

La FIGURA 6 es un gráfico isotérmico de la adsorción-desorción N_2 del adsorbente magnético a base de aluminio de acuerdo con el ejemplo 3;

La FIGURA 7 es un gráfico de distribución de un ancho de poro del adsorbente magnético a base de aluminio de acuerdo con el ejemplo 3.

Referencia numérica:

primer tanque de moldeo 101, segundo tanque de moldeo 102.

Descripción detallada de las realizaciones

La presente aplicación se describirá a continuación junto con ejemplos específicos.

5

Ejemplo 1:

Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

- 10 (1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria de negro de carbono a menos de 500 μm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;
- 15 (2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,1 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 5,8, luego se añade 1,5% de citrato de sodio, y la mezcla se agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno
- 20 de tubo para la calcinación a 403 °C durante 8 horas para obtener 235 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;
- (3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 3 L de disolución
- 25 de ácido sulfúrico 0,35 M, luego se añadió gota a gota 14,1% de disolución de oxalato de sodio a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se eliminó el aire, se calcinó a 320 °C durante 6 h y 23 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 127 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la
- 30 oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;
- (4) preparación de un molde de conformación, como se muestra en la Figura 1, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular 101 y cuatro segundos
- tanques de moldeo circulares 102 que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de
- 35 moldeo 101 estaba en comunicación con el segundo tanque de moldeo 102. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el propanol se agitaron y mezclaron en una

caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo 101 del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono: alúmina porosa: propanol (g/g/mL) = 30:200:170. El molde de conformación se colocó en un horno de tubo después de permanecer

5 inmóvil, se calcinó a 450 °C durante 1 h y 10 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con estireno y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar los segundos tanques de moldeo 102 del molde de formación, en donde el estireno: polvo magnético (mL/g) = 50:100, y luego el molde de conformación se colocó en el horno de tubo y se calentó a 80 °C durante 45 minutos, se enfrió y se curó. El molde se extrajo. El producto

10 se sometió a un tratamiento de activación, se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio, en donde el tratamiento de activación fue un tratamiento que consistió en sumergir el producto despojado en ácido sulfúrico 0,054 M a 55 °C durante 1 h y 15 min.

15 **Ejemplo 2:**

Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria de negro de carbono a menos de 500 µm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

20

(2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,4 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 9,6, luego se añade 1,5% de citrato de sodio, y la mezcla se agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno de tubo para la calcinación a 530 °C durante 6 h y 14 min para obtener 233 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

25

30

(3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 3,5 L de disolución de ácido sulfúrico 0,35 M, luego se añadió gota a gota una disolución de oxalato de sodio con una concentración de 14,1% a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se

35

eliminó el aire, se calcinó a 330 °C durante 5 h y 27 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 122 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(4) preparación de un molde de conformación, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular y cuatro segundos tanques de moldeo circulares que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de moldeo estaba en comunicación con el segundo tanque de moldeo. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el propanol se agitaron y mezclaron en una caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono: alúmina porosa: propanol (g/g/mL) = 20:200:160. El molde de conformación se colocó en un horno de tubo después de permanecer inmóvil, se calcinó a 325 °C durante 1 h y 36 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con enoato de metilo, y luego la mezcla se inyectó y se llenó en el segundo tanque de moldeo del molde de conformación, en donde el enoato de metilo: polvo magnético (mL/g) = 45:100, y luego el molde de conformación se colocó en un horno de tubo a 80 °C y se calentó durante 45 minutos, se enfrió y se curó. El molde se extrajo. El producto se sometió a un tratamiento de activación, se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio, en donde el tratamiento de activación fue un tratamiento que consistió en sumergir el producto extraído en ácido sulfúrico 0,054 M a 55 °C durante 50 min.

Ejemplo 3:

Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria de negro de carbono a menos de 500 µm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,3 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 7,7, luego se añade 1,5 % de oxalato de sodio, y la mezcla se

agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno de tubo para la calcinación a 590 °C durante 4,5 h para obtener 235 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el proceso húmedo de reciclaje de baterías residuales;

(3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 4 L de disolución de ácido sulfúrico 0,35 M, luego se añadió gota a gota 14,1% de disolución de oxalato de sodio a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se eliminó el aire, se calcinó a 350 °C durante 3 h y 52 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 124 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(4) preparación de un molde de conformación, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular y cuatro segundos tanques de moldeo circulares que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de moldeo estaba en comunicación con el segundo tanque de moldeo. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el butanol se agitaron y mezclaron en una caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono: alúmina porosa: butanol (g/g/mL) = 60:160:200. El molde de conformación se colocó en un horno de tubo después de permanecer inmóvil, se calcinó a 335 °C durante 2 h y 10 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con dietilenetriamina, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el segundo tanque de moldeo del molde de conformación, en donde la dietilenetriamina: polvo magnético (mL/g) = 40:100, y luego el molde de conformación se colocó en un horno de tubo a 80 °C y se calentó durante 45 minutos, se enfrió y se curó. El molde se extrajo. El producto se sometió a un tratamiento de activación, se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio, en donde el tratamiento de activación fue un tratamiento que consistió en sumergir el producto extraído en ácido sulfúrico 0,054 M a 55 °C durante 40 min.

Ejemplo 4:

Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria

de negro de carbono a menos de 500 μm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

5 (2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,3 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 7,4, luego se añade 1,5% de citrato de sodio, y la mezcla se agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno
10 de tubo para la calcinación a 520 °C durante 4,5 horas para obtener 233 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 3 L de disolución
15 de ácido sulfúrico 0,17 M, luego se añadió gota a gota 17,8% de disolución de oxalato de sodio a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se eliminó el aire, se calcinó a 316 °C durante 4 h y 20 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 124 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la
20 oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(4) preparación de un molde de conformación, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular y cuatro segundos tanques de moldeo circulares que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de moldeo estaba en comunicación con el
25 segundo tanque de moldeo. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el propanol se agitaron y mezclaron en una caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono: alúmina porosa: propanol (g/g/mL) = 40:160:160. El molde de conformación se colocó en un
30 horno de tubo después de permanecer inmóvil, se calcinó a 278 °C durante 2 h y 40 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con dietilenetriamina y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar los segundos tanques de moldeo del molde de formación, en donde la dietilenetriamina : polvo magnético (mL/g) = 32:80, y luego el molde de conformación se colocó en el horno de tubo y se calentó a 80 °C durante 45 minutos, se
35 enfrió y se curó. El molde se extrajo. El producto se sometió a un tratamiento de activación, se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio, en

donde el tratamiento de activación fue un tratamiento que consistió en sumergir el producto despojado en ácido sulfúrico 0,027 M a 55 °C durante 50 min.

Ejemplo 5:

5

Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria de negro de carbono a menos de 500 μm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,4 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 7,4, luego se añade 1,5% de citrato de sodio, y la mezcla se agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno de tubo para la calcinación a 520 °C durante 4,5 horas para obtener 231 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 4 L de disolución de ácido sulfúrico 0,17 M, luego se añadió gota a gota 17,8% de disolución de oxalato de sodio a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se eliminó el aire, se calcinó a 316 °C durante 3 h y 45 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 126 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(4) preparación de un molde de conformación, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular y cuatro segundos tanques de moldeo circulares que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de moldeo estaba en comunicación con el segundo tanque de moldeo. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el propanol se agitaron y mezclaron en una caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono:

alúmina porosa: propanol (g/g/mL) = 40:200:160. El molde de conformación se colocó en un horno de tubo después de permanecer inmóvil, se calcinó a 430 °C durante 3 h y 27 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con m-fenilenodiamina y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar los segundos tanques de moldeo del molde de formación, en donde la m-fenilenodiamina: polvo magnético (mL/g) = 15:60, y luego el molde de conformación se colocó en el horno de tubo y se calentó a 80 °C durante 45 minutos, se enfrió y se curó. El molde se extrajo. El producto se sometió a un tratamiento de activación, se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio, en donde el tratamiento de activación fue un tratamiento que consistió en sumergir el producto despojado en ácido sulfúrico 0,027 M a 52 °C durante 40 min.

Ejemplo comparativo 1:

Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria de negro de carbono a menos de 500 µm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,1 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la disolución para ajustar el pH a 5,8, luego se añade 1,5% de citrato de sodio, y la mezcla se agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno de tubo para la calcinación a 403 °C durante 8 horas para obtener 235 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 3 L de disolución de ácido sulfúrico 0,35 M, luego se añadió gota a gota 14,1% de disolución de oxalato de sodio a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se eliminó el aire, se calcinó a 320 °C durante 6 h y 23 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 127 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para

lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(4) preparación de un molde de conformación, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular y cuatro segundos tanques de moldeo circulares que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de moldeo estaba en comunicación con el

5 segundo tanque de moldeo. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el propanol se agitaron y mezclaron en una caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono: alúmina porosa: propanol (g/g/mL) = 30:200:170. El molde de conformación se colocó en un

10 horno de tubo después de permanecer inmóvil, se calcinó a 450 °C durante 1 h y 10 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con estireno y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar los segundos tanques de moldeo del molde de conformación, en donde el estireno: polvo magnético (mL/g) = 50:100, y luego el molde de conformación se colocó en el horno de tubo y se calentó a 80 °C durante 45 minutos, se enfrió

15 y se curó. El molde se extrajo. El producto se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio.

Ejemplo comparativo 2:

20 Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, que incluye los siguientes pasos:

(1) preparación de un polvo de escoria de negro de carbono: se lavó, secó y molió una escoria de negro de carbono a menos de 500 µm para obtener 1,2 kg de escoria de negro de carbono en polvo, en donde la escoria de negro de carbono era un producto obtenido mediante la

25 adición de ácido para filtrar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(2) preparación de alúmina porosa: Se disolvieron 0,2 kg de metaaluminato en agua para preparar una disolución, el aire se aireó para ajustar el pH a 3,1 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, a continuación se añade una disolución de hidróxido de sodio a la

30 disolución para ajustar el pH a 5,8, y la mezcla se agitó y permaneció inmóvil, y el precipitado se lavó y se secó, y luego se colocó en un horno de tubo para la calcinación a 403 °C durante 8 horas para obtener 235 g de alúmina porosa, en donde el metaaluminato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

35 (3) preparación de un polvo magnético: Se disolvieron 0,45 kg de sulfato en 3 L de disolución de ácido sulfúrico 0,35 M, luego se añadió gota a gota 14,1% de disolución de oxalato de

sodio a la disolución para obtener oxalato de níquel y precipitación de oxalato de cobalto, y luego el precipitado se colocó en un horno de tubo, se deshidrató, se eliminó el aire, se calcinó a 320 °C durante 6 h y 23 min en ambiente anóxico, y se enfrió y absorbió magnéticamente para preparar 127 g de polvo magnético que contiene níquel y cobalto, conservado contra la oxidación, en donde el sulfato era un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales;

(4) preparación de un molde de conformación, el molde de conformación se proporcionó con un primer tanque de moldeo circular y cuatro segundos tanques de moldeo circulares que se dispusieron simétricamente. El primer tanque de moldeo estaba en comunicación con el segundo tanque de moldeo. El polvo de escoria de negro de carbono, la alúmina porosa y el propanol se agitaron y mezclaron en una caldera de baño de agua agitada a una temperatura constante de 40 °C, y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación, en donde en polvo de escoria de negro de carbono: alúmina porosa: propanol (g/g/mL) = 30:200:170. El molde de conformación se colocó en un horno de tubo después de permanecer inmóvil, se calcinó a 450 °C durante 1 h y 10 min, y luego se sacó el molde de conformación. El polvo magnético se mezcló con estireno y luego la mezcla se inyectó y se utilizó para llenar los segundos tanques de moldeo del molde de conformación, en donde el estireno: polvo magnético (mL/g) = 50:100, y luego el molde de conformación se colocó en el horno de tubo y se calentó a 80 °C durante 45 minutos, se enfrió y se curó. El molde se extrajo. El producto se sometió a un tratamiento de activación, se lavó con agua y se secó para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio; en donde el tratamiento de activación fue un tratamiento que consistió en sumergir el producto extraído en ácido sulfúrico 0,054 M a 55 °C durante 1 h y 15 min.

Ejemplo experimental:

Los adsorbentes magnéticos a base de aluminio preparados en los Ejemplos 1-5 y el Ejemplo comparativo 1-2 se utilizaron para adsorber iones metálicos en las aguas residuales producidas por el reciclaje de proceso húmedo de las baterías residuales, respectivamente.

El método de adsorción fue el siguiente: Se colocaron 0,16 kg de adsorbente magnético a base de aluminio en un recipiente con dos pares de imanes, se inyectaron 2 L de aguas residuales, se realizó adsorción durante 3 horas y luego se sacó el adsorbente. El adsorbente se lavó con disolución de hidróxido sódico en concentración de 0,015 M, se desorbió, se lavó con agua, se secó a 150 °C y luego se realizó una adsorción repetida. La adsorción se realizó por un total de 3 veces y un tiempo total de 9 horas. El contenido de iones metálicos relevantes en las aguas residuales antes y después de la adsorción se sometió a pruebas. Se calculó

una tasa de eliminación de iones metálicos relevantes, y la tasa de eliminación de iones metálicos relevantes se mostró en la Tabla 1. Se observó una morfología del adsorbente magnético a base de aluminio preparado en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 3 mediante microscopía electrónica de barrido, y los resultados se mostraron en la Figura 2 y Figura 3. Se realizaron pruebas isotérmicas de adsorción-desorción N₂ del adsorbente magnético a base de aluminio preparado en el ejemplo 1 y el ejemplo 3, y los resultados de las pruebas se mostraron en la Figura 4 y Figura 6. Un analizador automático de superficie específica y un espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente llevaron a cabo una prueba de adsorbentes magnéticos a base de aluminio preparados en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 3, y los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 5 y Figura 7.

Tabla 1: Las tasas de eliminación de los iones metálicos relevantes en las aguas residuales.

Artículo	Tasa de eliminación de manganeso (%)	Tasa de eliminación de cobalto (%)	Tasa de eliminación de níquel (%)	Tasa de eliminación de sodio (%)	Tasa de eliminación de litio (%)
Ejemplo 1	86,78	83,13	73,78	56,13	54,12
Ejemplo 2	83,32	89,54	76,32	59,57	54,40
Ejemplo 3	86,95	87,39	71,34	57,31	55,72
Ejemplo 4	84,61	87,13	83,44	58,16	53,27
Ejemplo 5	82,40	84,78	71,07	55,10	59,63
Ejemplo comparativo 1	71,52	80,19	68,39	56,07	45,29
Ejemplo comparativo 2	69,35	78,51	65,25	53,52	47,72

Como se puede ver en la tabla 1, el adsorbente magnético a base de aluminio preparado por el método de preparación del adsorbente magnético a base de aluminio de la presente invención tiene una fuerte absorción. Después de que las aguas residuales producidas en el reciclaje de proceso húmedo de las baterías residuales se someten a la adsorción por el adsorbente magnético a base de aluminio preparado por el método de preparación del adsorbente magnético a base de aluminio de la presente invención, la tasa de eliminación de iones metálicos relevantes es superior al 53 %, y la más alta puede alcanzar el 89,54 %.

Al comparar el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1 se puede observar que, cuando el proceso de activación se cancela mientras otras condiciones y parámetros permanecen sin cambios, la tasa de eliminación de los iones metálicos relevantes en las aguas residuales eliminadas por el adsorbente magnético preparado final a base de aluminio es de sólo 45,29

%-80,19 %. El rendimiento de adsorción se reduce significativamente, lo que indica que el rendimiento de adsorción del adsorbente magnético a base de aluminio puede mejorarse significativamente después de ser sometido al tratamiento de activación. Al comparar el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 2 se puede observar que, cuando no se añade ningún agente anti-hidratante durante la preparación de la alúmina porosa mientras que otras condiciones y parámetros permanecen sin cambios, la tasa de eliminación de los iones metálicos relevantes en las aguas residuales eliminadas por el adsorbente magnético a base de aluminio preparado final es de sólo 47,72 %-78,51 %. El rendimiento de adsorción se reduce significativamente, lo que indica que el rendimiento de adsorción del adsorbente magnético a base de aluminio puede mejorarse significativamente mediante la adición de un agente anti-hidratante durante la preparación de la alúmina porosa.

Se puede ver en la Figura 2 y Figura 3 que los adsorbentes magnéticos a base de aluminio del Ejemplo 1 y el Ejemplo 3 preparados por el método de preparación de la presente invención tienen una estructura suelta y porosa.

Se puede ver en la Figura 4 y Figura 6 que los gráficos isotérmicos de adsorción-desorción de los Ejemplos 1 y 3 obtenidos por el método de preparación de la presente invención pertenecen todos a isothermas en Tipo II.

Se puede ver en la Figura 5 y Figura 7 que un ancho de poro del adsorbente magnético a base de aluminio de los Ejemplos 1 y 3 preparado por el método de preparación de la presente invención es de 20-145 nm, en donde el ancho de poro del adsorbente magnético a base de aluminio del Ejemplo 1 es sustancialmente entre 20-35 nm, y el ancho de poro del adsorbente magnético a base de aluminio en el Ejemplo 3 está sustancialmente entre 20-60 nm.

Los ejemplos mencionados anteriormente son las realizaciones preferidas de la presente invención, pero las realizaciones de la presente invención no se limitan a los ejemplos mencionados anteriormente. Varios cambios, modificaciones, sustituciones, combinaciones y simplificación, etc. Hechos sin apartarse del espíritu y principio de la presente invención deben ser una forma equivalente de sustitución, y debe considerarse que entra en el alcance de la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio, caracterizado porque comprende los siguientes pasos: mezclar un polvo de escoria de negro de carbono,
5 una alúmina porosa con una disolución de polaridad, calcinar y luego mezclar un polvo magnético con un agente reticulante, usar la mezcla para llenar un molde de conformación para su tratamiento, moldeado y extracción, y luego realizar un tratamiento de activación para obtener un adsorbente magnético a base de aluminio.
- 10 2. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el método de preparación de la alúmina porosa es: disolver un metaaluminato en agua para preparar una disolución, ajustar el pH de la disolución a 3,1-3,4 para obtener un precipitado de hidróxido de aluminio, ajustar el pH de la disolución nuevamente a 5,8-9,6, y luego añadir un agente anti-hidratación a la disolución,
15 agitar, permanecer inmóvil, y lavar, secar y calcinar el precipitado para obtener una alúmina porosa, en donde el metaaluminato es un producto obtenido mediante la adición de ácido para lixiviar el polvo de la batería y luego añadir álcali y carbonato durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales.
- 20 3. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el agente anti-hidratación se selecciona de al menos uno de un oxalato y un citrato.
4. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad
25 con la reivindicación 1, caracterizado porque el método de preparación del polvo magnético es: disolver un sulfato en una disolución ácida, añadir ácido oxálico y/o disolución de oxalato a la disolución para obtener una precipitación, y luego calcinar, enfriar y absorber magnéticamente el precipitado para preparar un polvo magnético que contenga níquel y cobalto, en donde el sulfato es un producto obtenido mediante la adición de ácido para filtrar
30 el polvo de la batería durante el reciclaje de proceso húmedo de baterías residuales.
5. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución de polaridad es al menos una de fenol, tetrahidrofurano, ácido orgánico, n-butanol, butanol, propanol, glicerina, etanol y ácido
35 acético.

6. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reticulante es al menos uno de enoato de metilo, estireno, vinilaminas y m-fenilenodiamina.
- 5 7. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de la masa del polvo de escoria de negro de carbono, la masa de la alúmina porosa y el volumen de la disolución de polaridad es (20-60):(160-200):(160-200).
- 10 8. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el molde de conformación está provisto de un primer tanque de moldeo y una pluralidad de segundos tanques de moldeo dispuestos simétricamente, en donde el primer tanque de moldeo está en comunicación con los segundos tanques de moldeo; en donde, después de la escoria de negro de carbono en polvo, la alúmina
15 porosa se mezcla con la disolución de polaridad, la mezcla se inyecta y se utiliza para llenar el primer tanque de moldeo del molde de conformación para calcinar; después de que el polvo magnético se mezcla con el agente de reticulación, la mezcla se inyecta y se utiliza para llenar los segundos tanques de moldeo del molde de conformación.
- 20 9. El método de preparación de un adsorbente magnético a base de aluminio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento de activación es un tratamiento que consiste en sumergir el producto extraído en un ácido caliente a 30-60 °C.
- 25 10. Un adsorbente magnético a base de aluminio, caracterizado porque el adsorbente magnético a base de aluminio se prepara por el método de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

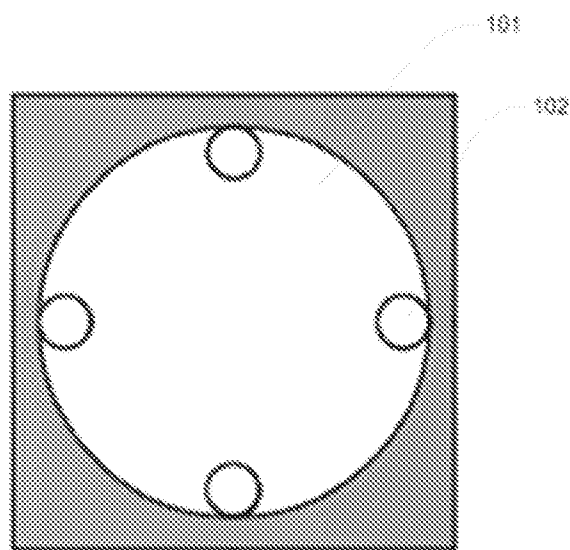


Figura 1

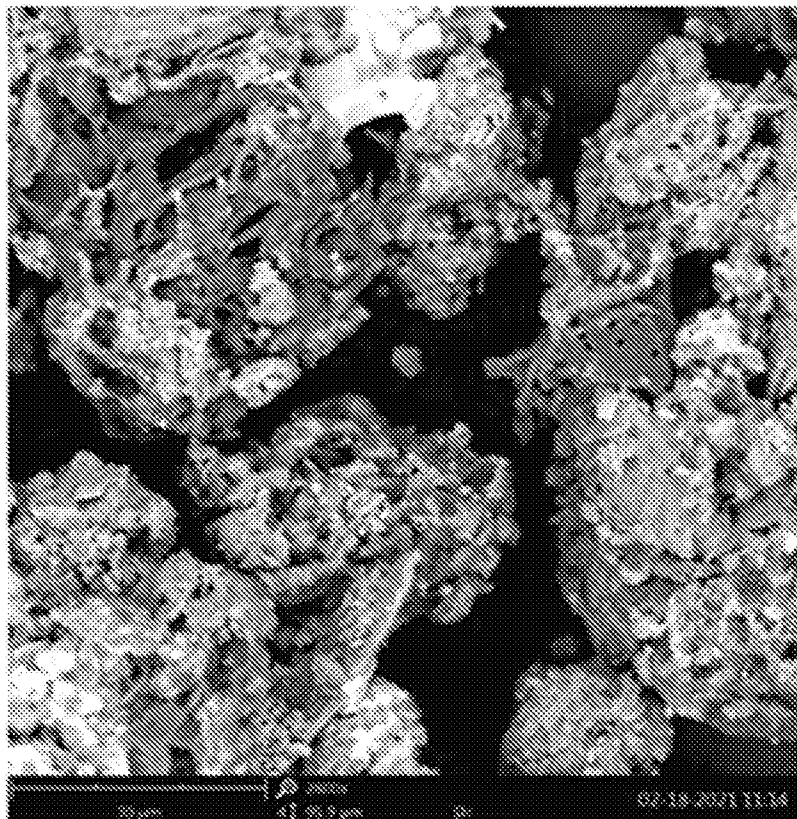


Figura 2

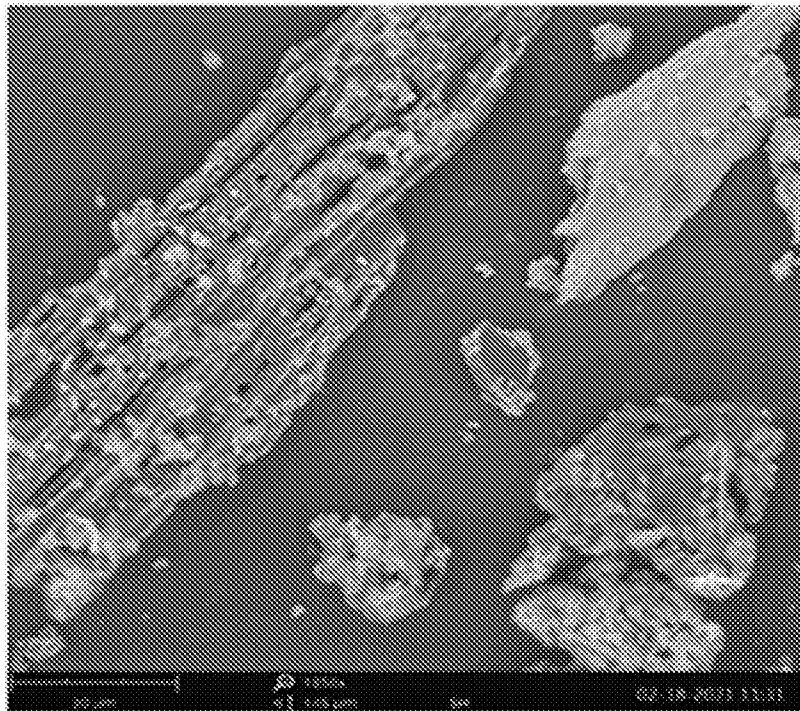


Figura 3

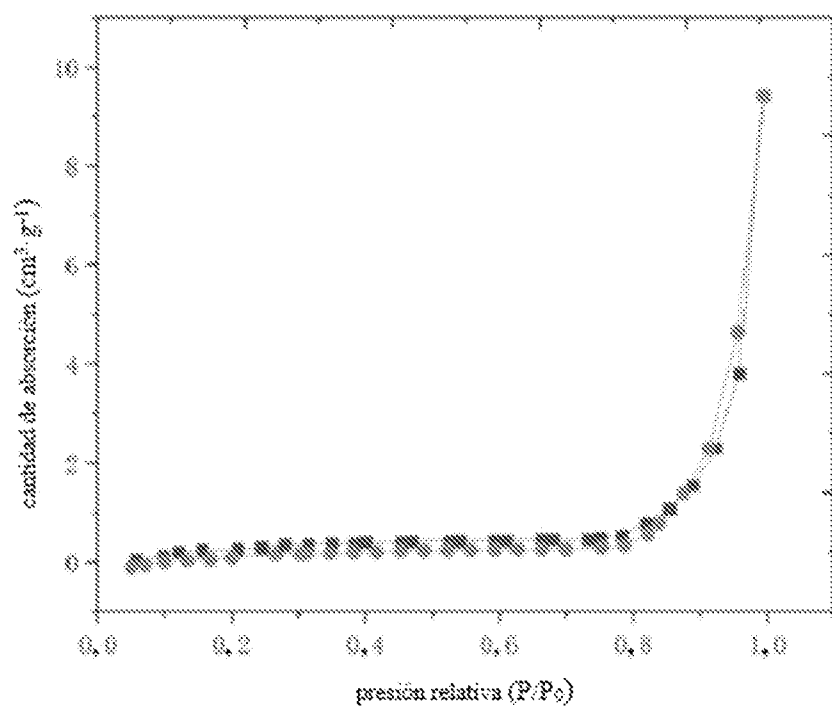


Figura 4

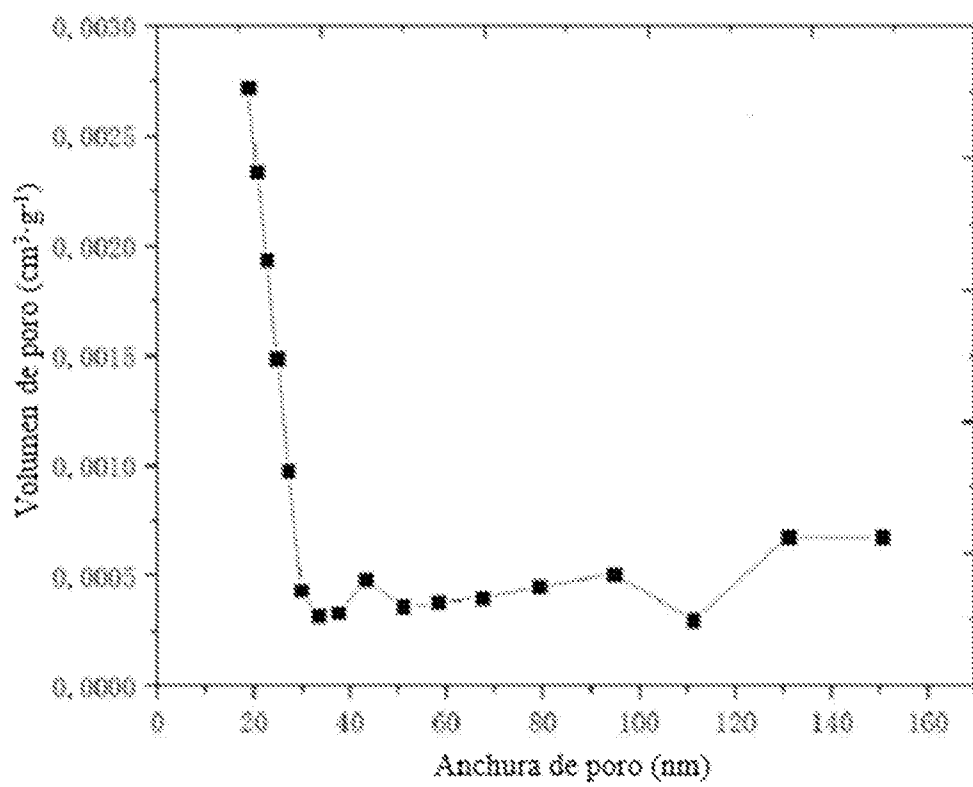
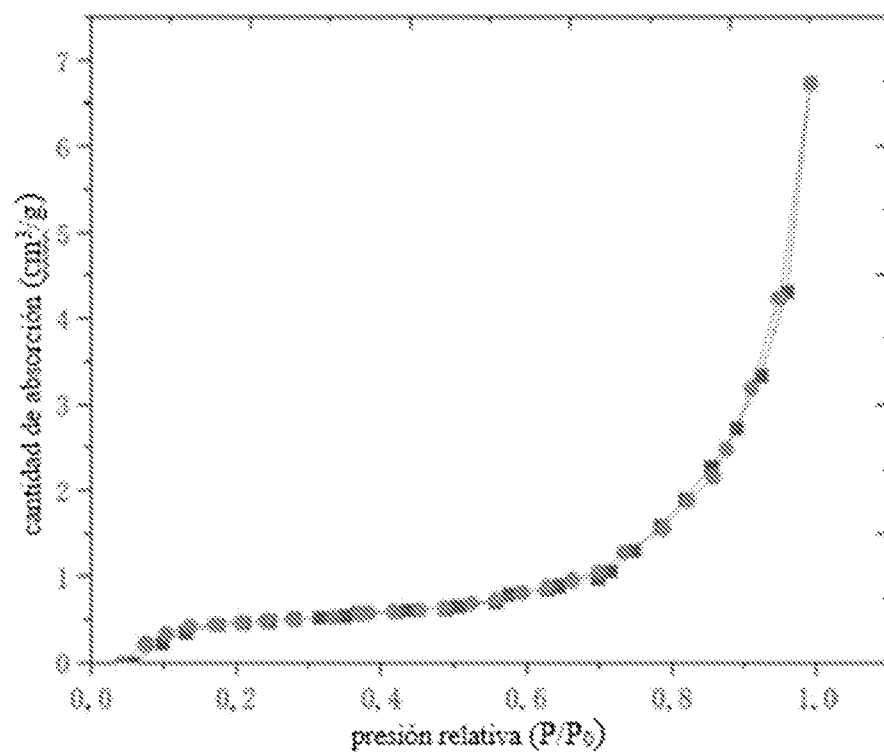


Figura 5

**Figura 6**

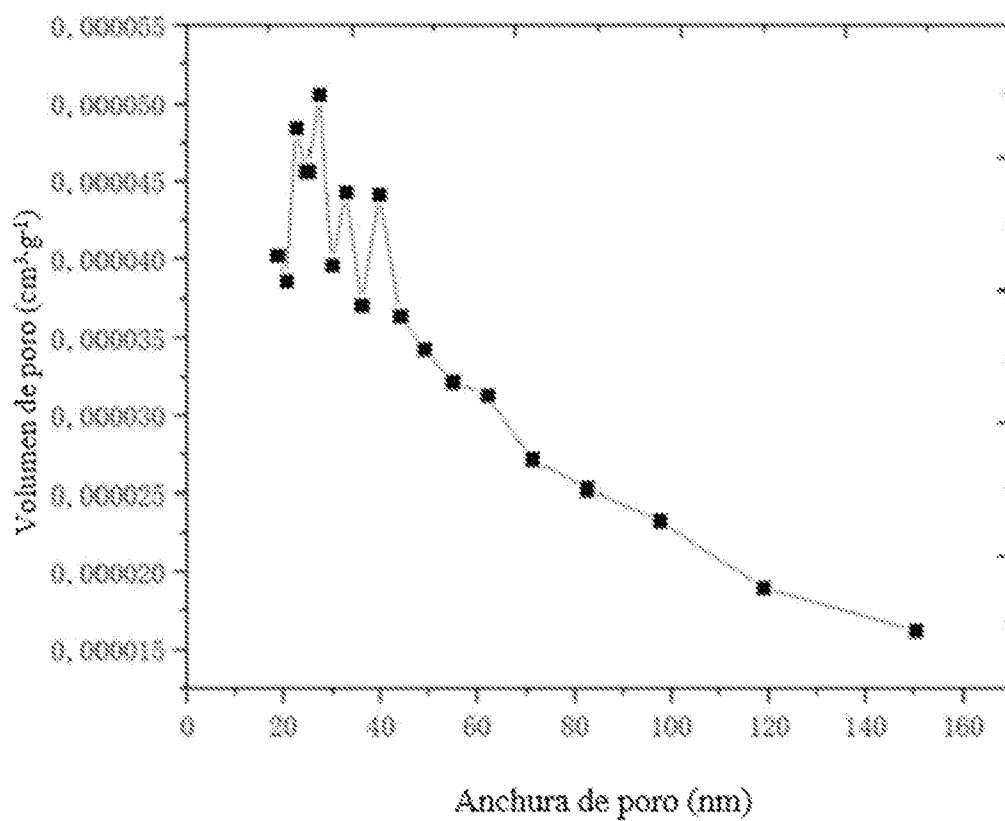


Figura 7