

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 186**

51 Int. Cl.:

**C21C 7/076** (2006.01)

**C22B 1/00** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 7/04** (2006.01)

**C22B 23/02** (2006.01)

**H01M 10/54** (2006.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2022 PCT/EP2022/063978**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2022 WO22248436**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2022 E 22730438 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 4347902**

54 Título: **Proceso pirometalúrgico energéticamente eficiente para el tratamiento de baterías de iones de litio**

30 Prioridad:  
**26.05.2021 EP 21176046**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.12.2024**

73 Titular/es:  
**UMICORE (100.0%)  
Rue du Marais 31  
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:  
**SCHEUNIS, LENNART**

74 Agente/Representante:  
**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 992 186 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 pirometalúrgico energéticamente eficiente para el tratamiento de baterías de iones de litio

5 La presente invención se refiere a un proceso para la recuperación de metales valiosos, tales como Ni y Co, a partir de baterías y otras fuentes. Se producen una aleación de Ni-Co y una escoria.

10 En los últimos años, los vehículos eléctricos han experimentado un crecimiento sin precedentes, impulsado, entre otras cosas, por la nueva legislación en Europa y China, diseñada para reducir gradualmente la huella de CO<sub>2</sub> de las flotas de automóviles y limitar la contaminación del aire en las ciudades. Se espera que este crecimiento continúe durante las próximas décadas. La adopción de vehículos eléctricos depende en gran medida del rendimiento de las baterías utilizadas para almacenar energía eléctrica. Para obtener la mayor densidad de energía y, al mismo tiempo, mantener los costes bajo control, se utilizan baterías de iones de litio. Muchas de estas baterías contienen cátodos basados en los metales de transición Ni, Mn y Co y, por lo tanto, también se conocen como baterías NMC. Con el crecimiento del mercado de la movilidad eléctrica, se espera que la demanda de estos metales aumente significativamente.

20 La demanda de Ni y Co puede incluso superar la capacidad de producción mundial. El Co es particularmente crítico, ya que hoy en día solo se produce como subproducto de la industria del Ni y el Cu. El mercado del Ni es significativamente mayor que el mercado de Co. La mayor parte del Ni se destina a la producción de acero inoxidable, donde la pureza es relativamente poco importante. Sin embargo, los metales o compuestos de Ni y Co de alta pureza ya escasean. En vista de lo anterior, recuperar Ni y Co de las baterías al final de su vida útil es una propuesta atractiva.

25 Se han propuesto muchos procesos de fundición que permiten la recuperación de metales de baterías de desecho. Dichos procesos generalmente producen una aleación y una escoria. La aleación, si es lo suficientemente pura, puede ser adecuada para, por ejemplo, la preparación de material catódico para baterías de iones de litio, cerrando así el ciclo. La escoria, si está suficientemente agotada en metales pesados, puede ser adecuada para su uso en la industria de la construcción o para su eliminación segura.

30 Sin embargo, es difícil obtener aleaciones puras y escorias muy agotadas ahorrando al mismo tiempo energía.

35 En Europa, la legislación de clasificación, etiquetado y envasado (CLP) CE N° 1272/2008 exige el etiquetado de todas las escorias con más del 0,1 % de Ni y Co como material posiblemente peligroso. También exige que los usuarios finales del material realicen un análisis de riesgos: esto perjudicará o incluso prohibirá la reutilización de dichas escorias en la mayoría de las aplicaciones conocidas.

40 Cuando se funde una carga metalúrgica que contiene Co y/o Ni, la escoria contendrá normalmente más metales pesados que el límite mencionado anteriormente. Esto se ilustra, por ejemplo, en Elwert y col. (World of Metallurgy - Erzmetall, GDMB-Medienvlag, Clausthal-Zellerfeld, vol. 65, n.º 3, 163-171, 2012), donde se analizan tres escorias típicas y sus composiciones de fase detalladas.

45 Es posible reducir aún más el contenido total de Ni y Co de las escorias por debajo del 0,1 % aumentando el nivel de reducción. Sin embargo, estas reacciones de reducción son endotérmicas y, lo que es más importante, requieren un agente reductor que, en la mayoría de los casos, está basado en carbono. El nivel de reducción requerido implica que el C se quema para formar CO y no CO<sub>2</sub>. Esto limita en gran medida la entalpía disponible para calentar y fundir una carga metalúrgica, lo que exige el uso de medios de calentamiento adicionales.

50 El documento WO2018073145 enseña la adición de materiales que contienen Co, tales como baterías, a un convertidor de Cu o Ni. La carga comprende esencialmente mata, es decir, sulfuro metálico. Como es típico en los convertidores, el calor de fusión se genera por la oxidación del S a SO<sub>2</sub>. Se utiliza la entalpía de esta reacción para fundir una fracción limitada de baterías junto con la carga sulfurada.

55 El documento WO2011035915 describe un proceso a alta temperatura para el tratamiento de baterías de iones de litio de desecho, produciendo una aleación que contiene Co, Ni y Cu, y una escoria. La energía se suministra mediante la oxidación del Al y el C contenido en dichas baterías, lo que corresponde a un proceso de fundición autógeno. Para garantizar un proceso autógeno de este tipo, el documento WO2011035915 enseña que el porcentaje de baterías de desecho en la carga total debe ser superior a 153 % - 3,5 (Al + 0,6 C), donde Al y C son el % en peso de Al y C en las baterías. La fuente principal de Al en las baterías proviene del material de la carcasa. La fundición autógena según esa descripción solo puede lograrse cuando las baterías están presentes predominantemente en la carga total y cuando las baterías contienen altas concentraciones de Al y/o C.

60 Recientemente, un nuevo diseño de paquetes de baterías con la llamada tecnología *cell-to-pack* (CTP) ha destacado en el mercado. Los paquetes de baterías que utilizan esta tecnología se caracterizan por un contenido de Al significativamente menor. La fórmula mencionada anteriormente requeriría matemáticamente la adición de más del 100 % de baterías a la carga. Por lo tanto, la fundición autógena no es posible con baterías pobres en Al. Hay otros procesos disponibles para fundir este tipo de baterías. Por ejemplo, el documento WO2016023778 utiliza un plasma

eléctrico para suministrar la energía adicional que se necesita para fundir las baterías. La energía adicional, por supuesto, se traduce en costes más altos. Una desventaja adicional de este proceso es el mayor nivel de impurezas en la aleación. Esto también se observa en el documento WO2011035915. Además, los documentos de patente CN 111 129 632 A, AU 509 658 B2 y US-2017/229744 A1 describen también procesos pirometalúrgicos para tratar baterías de iones de litio gastadas.

Del documento EP2677048 se conoce un proceso de fundición en 2 etapas para recuperar metales a partir de baterías de iones de litio de desecho. Enseña la formación de una aleación impura en una primera etapa fuertemente reductora, seguida de purificación en una segunda etapa oxidativa. La primera etapa no es eficiente desde el punto de vista energético ni autógena.

La presente invención describe un proceso de fundición alternativo en 2 etapas que optimiza los requisitos de energía. Las condiciones de fundición permiten la fundición autógena en la primera etapa, incluso en los casos en que el contenido de Al y C de las baterías de desecho es bajo. Este resultado se logra haciendo un mejor uso de la energía química de las baterías de desecho. Para ello, las condiciones del proceso en la primera etapa de fundición se seleccionan para oxidar el C a CO<sub>2</sub>. Esto contrasta con los procesos conocidos, donde las condiciones fuertemente reductoras implican que el C se oxida solamente a CO. De hecho, la oxidación a CO<sub>2</sub> es mucho más exotérmica y suministra la energía necesaria para fundir toda la carga, incluso cuando contiene componentes distintos a baterías usadas.

Debido a las condiciones oxidantes de la primera etapa, algo de Ni y Co pasará a la escoria. Por lo tanto, es necesaria una segunda etapa de limpieza para reducir la escoria. Esta segunda etapa se lleva a cabo solamente en la escoria, que se mantiene preferiblemente en estado líquido, y solo requiere una cantidad mínima de energía. Los requisitos totales de energía para la combinación de las 2 etapas son, por lo tanto, más favorables que para un proceso de fundición de una sola etapa.

Según la presente invención, la recuperación de metales valiosos a partir de una carga metalúrgica que comprende formadores de escoria y baterías de iones de litio o sus productos derivados que contienen Co, Ni, Al metálico y C, comprende las etapas de:

– proporcionar un horno de fundición metalúrgica provisto de medios para la inyección sumergida de un gas que contiene O<sub>2</sub>;

– definir un nivel de oxidación Ox que caracteriza las condiciones de fusión oxidante según la fórmula:

$$Ox = pCO_2 / (pCO + pCO_2),$$

en donde  $0,1 < Ox < 1$ , pCO y pCO<sub>2</sub> son las presiones parciales de CO y CO<sub>2</sub> en contacto con la masa fundida;

– preparar la carga metalúrgica que comprende una fracción en peso Bf de baterías de iones de litio o sus productos derivados, según la fórmula:

$$1 > Bf > 0,3 / ((1 + 3,5 * Ox) * C) + 2,5 * Al,$$

en donde Ox es el nivel de oxidación, y Al y C son las fracciones en peso de Al y C metálicos, respectivamente, en dichas baterías o sus productos derivados;

– fundición oxidante de la carga metalúrgica inyectando un gas que contiene O<sub>2</sub> en la masa fundida para alcanzar el nivel de oxidación Ox definido, obteniendo así una primera aleación con una parte mayoritaria de Ni y una primera escoria que contiene Ni y Co residuales;

– separación líquido/líquido entre la primera aleación y la primera escoria; y,

– fundición reductora de la primera escoria usando una fuente de calor y un agente reductor, manteniendo un potencial de reducción que garantice la reducción de Ni y Co, produciendo así una segunda aleación y una segunda escoria que contiene menos del 1 % en peso de Ni, preferiblemente menos del 0,5 %, y más preferiblemente menos del 0,1 %.

Por “formadores de escoria” se entiende: uno o más de, por ejemplo, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. También pueden estar presentes otros formadores de escoria, bien conocidos por los expertos en la materia. Los compuestos formadores de escoria se pueden añadir tal cual o se pueden obtener in situ a partir de metales fácilmente oxidables presentes en la carga.

Por “baterías de iones de litio o sus productos derivados” se entienden: baterías nuevas o usadas, baterías que han llegado al final de su vida útil, desechos de producción, materiales de batería preprocesados, por ejemplo, tras

triturarlos o clasificarlos. Sin embargo, dichos productos deben contener cantidades apreciables de Co, Ni, Al metálico y C.

5 Por "parte mayoritaria" de un elemento se entiende: más del 50 % en peso de la cantidad elemental presente en la carga metalúrgica.

10 El valor mínimo de 0,1 para el nivel de oxidación Ox viene determinado por la necesidad de generar una cantidad suficiente de CO<sub>2</sub> para calentar y fundir una carga metalúrgica, ya que la generación de CO solamente no sería generalmente suficiente. El límite superior de menos de 1 se utiliza para evitar condiciones extremadamente oxidantes, lo que impediría que la mayor parte del Ni pasara a la aleación en la etapa de fundición. De este modo, se teoriza que el CO y el CO<sub>2</sub> están en contacto con la masa fundida, lo que garantiza el control de las condiciones redox.

15 Las etapas para definir el nivel oxidante de Ox con una fracción Bf de las baterías deben dar como resultado condiciones que cumplan las fórmulas mencionadas. Basándose en la composición de la batería, debe comprobarse que el valor de Bf calculado es físicamente factible, es decir, que Bf < 1. De lo contrario, se debe definir un Ox más alto, hasta un valor inferior a 1. Se ha descubierto que las condiciones de funcionamiento anteriores son válidas para una fracción Bf de batería mayor de 0,3. Por debajo de este valor, es probable que las baterías no puedan suministrar suficiente energía para permitir una fundición autógena de la carga metalúrgica total.

20 Las escorias limpias son importantes desde un punto de vista económico y ecológico. Si bien los límites del 1 y el 0,5 % en peso de Ni se basan en criterios económicos, el 0,1 % representa el límite superior generalmente aceptado para reutilizar una escoria en otras aplicaciones útiles.

25 El orden secuencial de las etapas para definir el nivel de Ox oxidante y para preparar la carga metalúrgica carece de importancia si se cumplen los criterios de las fórmulas. Por lo tanto, partiendo de una fracción Bf de batería dada, se puede determinar el nivel mínimo de oxidación Ox. Este orden invertido es el objeto de una segunda realización.

30 Según una segunda invención alternativa, la recuperación de metales valiosos a partir de una carga metalúrgica que comprende formadores de escoria y baterías de iones de litio o sus productos derivados que contienen Co, Ni, Al metálico y C, comprende las etapas de:

– proporcionar un horno de fundición metalúrgica provisto de medios para la inyección sumergida de un gas que contiene O<sub>2</sub>;

35 – preparar la carga metalúrgica utilizando una fracción en peso Bf de baterías de iones de litio o sus productos derivados en la carga metalúrgica;

– definir un nivel de oxidación Ox que caracteriza las condiciones de fusión oxidante según la fórmula:

$$40 \quad Ox = pCO_2 / (pCO + pCO_2) > (((0,3 / Bf - 2,5 * Al) / C) - 1) / 3,5,$$

en donde 0,1 < Ox < 1, pCO y pCO<sub>2</sub> son las presiones parciales de CO y CO<sub>2</sub> en contacto con la masa fundida, y Al y C son las fracciones en peso de Al y C metálicos respectivamente en dichas baterías o sus productos derivados;

45 – fundición oxidante de la carga metalúrgica inyectando un gas que contiene O<sub>2</sub> en la masa fundida para alcanzar el nivel de oxidación Ox definido, obteniendo así una primera aleación con una parte mayoritaria de Ni y una primera escoria que contiene Ni y Co residuales;

50 – separación líquido/líquido entre la primera aleación y la primera escoria; y,

– fundición reductora de la primera escoria usando una fuente de calor y un agente reductor, manteniendo un potencial de reducción que garantice la reducción de Co y Ni, produciendo así una segunda aleación y una segunda escoria que contiene menos del 1 % en peso de Ni, preferiblemente menos del 0,5 %, y más preferiblemente menos del 0,1 %.

55 En esta realización, el nivel de oxidación Ox se determina tras haber preparado la carga. Debe comprobarse que el valor calculado de Ox, que debe permitir las condiciones de oxidación y fundición autógena deseadas, es compatible con un nivel de oxidación de Ox < 1.

60 Se puede demostrar que las fórmulas para la determinación de Bf a partir de Ox y para la determinación del Ox a partir de Bf son equivalentes.

65 La aplicación de las fórmulas de la primera o la segunda realización conduce a una carga autógena, lo que significa que la etapa de fundición oxidante se puede realizar utilizando únicamente la energía contenida en las baterías o sus

productos derivados. No es necesario añadir energía adicional, ni como combustible, coque u otra fuente de carbono, ni como compuesto reactivo en el resto de la carga metalúrgica.

5 Sin embargo, en las operaciones reales, se puede suministrar una cantidad minoritaria de energía por diferentes razones como, por ejemplo, compensar las pérdidas de calor excepcionalmente altas de un horno específico. Estas pequeñas cantidades deberían limitarse preferiblemente a menos del 50 %, y más preferiblemente a menos del 10 % de los requisitos totales de energía de la primera etapa de fundición.

10 El tipo de horno y la temperatura exacta de funcionamiento no son críticos, pero la temperatura debe permitir fundir completamente la carga metalúrgica para obtener la primera aleación y la primera escoria. Los hornos comúnmente conocidos, que funcionan a temperaturas tales como 1350 a 1800 °C, son adecuados para fundir una carga que contenga baterías de iones de litio o sus productos derivados. Se prefieren temperaturas superiores a 1450 °C para garantizar la fusión de una amplia variedad de materiales de entrada, mientras que se prefieren temperaturas inferiores a 1550 °C para limitar el consumo de energía, como se muestra en los ejemplos siguientes.

15 Otra realización según cualquiera de las anteriores se caracteriza por una etapa de fundición oxidante autógena, es decir, que utiliza únicamente la energía contenida en las baterías o sus productos derivados.

20 La separación líquido/líquido entre aleaciones y escorias es muy común en la industria metalúrgica, por ejemplo, lograda mediante la llamada "sangría" de las fases líquidas del horno.

En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, la escoria se mantiene en estado líquido entre las etapas de separación líquido/líquido y la etapa de fundición reductora.

25 Esto asegura que la energía gastada para calentar y fundir la carga en la primera etapa de fusión se conserve al máximo. Si la escoria se deja enfriar y solidificar, se necesitará energía adicional para volver a fundirla en la etapa de fundición reductora. Esta energía adicional puede tolerarse con frecuencia, en particular cuando la cantidad de la primera escoria es significativamente menor que la de la carga metalúrgica total.

30 En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el gas que contiene O<sub>2</sub> es aire enriquecido u O<sub>2</sub> puro.

Esta realización da como resultado menos pérdidas de calor que cuando se usa aire como gas que contiene O<sub>2</sub>.

35 En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, Ox < 0,98, preferiblemente Ox < 0,95.

Estas condiciones corresponden a niveles oxidantes algo reducidos. Estos pueden seguir siendo adecuados para garantizar la fundición autógena, al tiempo que proporcionan mejores rendimientos directos de Ni y Co en la primera aleación.

40 En otra realización, según cualquiera de las anteriores, dichos formadores de escoria comprenden, en peso, hasta un 50 % de CaO, hasta un 55 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y hasta un 65 % de SiO<sub>2</sub>.

45 Usando estas pautas, el experto en la materia obtendrá fácilmente una escoria que tenga una viscosidad suficientemente baja a la temperatura de operación para permitir la decantación y la separación de las fases. Los formadores de escoria se pueden añadir tal cual o se pueden generar in situ por oxidación de los metales presentes en la carga, tales como Si o Al.

50 En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el proceso comprende una etapa de transferir la primera escoria separada a un segundo horno adecuado para realizar la etapa de fundición reductora, obteniendo así una segunda aleación que contiene Ni y Co, y una segunda escoria agotada.

Por lo tanto, las etapas de fundición se pueden realizar por lotes con sangría intermedia de la aleación de Ni-Co, o se pueden realizar en dos hornos diferentes.

55 En una realización adicional según la anterior, dicho segundo horno es un horno eléctrico.

De hecho, los hornos eléctricos son adecuados cuando se necesitan condiciones de alta temperatura y fuertemente reductoras.

60 En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el proceso comprende una etapa de separación líquido/líquido entre la segunda aleación y la segunda escoria. Esta segunda aleación puede tratarse adicionalmente mediante hidrometalurgia, con los metales separados y purificados. Esto implica una etapa de lixiviación, que se realiza preferiblemente tras atomizar la aleación.

65 En una realización adicional según la anterior, el proceso comprende una etapa de recircular la segunda aleación separada hasta la etapa de fundición oxidante de la carga metalúrgica, preferiblemente en estado líquido.

Esta realización da como resultado un excelente rendimiento global de Ni y Co en la primera aleación, incluso cuando los rendimientos directos de la primera aleación son bajos.

5 En una realización adicional según cualquiera de las anteriores, el proceso comprende las etapas de:

– atomizar la primera aleación; y,

10 – disolver la aleación atomizada en condiciones ácidas, obteniendo de este modo una solución que contiene metal adecuada para un refinado hidrometalúrgico adicional.

15 El nivel de oxidación de la primera etapa se define mediante el parámetro Ox, es decir, el cociente entre  $pCO_2$  y  $(pCO+pCO_2)$ . En la práctica, este nivel dará como resultado que la mayor parte del Ni aparezca en la primera aleación. El Ni residual se depositará en la primera escoria, lo que equivale a una concentración de más del 2 % en peso, preferiblemente de más del 5 %. Este Ni residual escoriado, junto con el Co escoriado, se recuperará en la segunda aleación.

20 Según las realizaciones anteriores, las condiciones operativas oxidantes en la primera etapa dan como resultado la producción de una gran cantidad de primera aleación de Ni y Co relativamente pura, que contiene poco o ningún otro metal, tal como Si, Fe o Mn. Estas condiciones permiten la oxidación completa de al menos parte del C a  $CO_2$ , produciendo la energía necesaria para fundir la carga.

25 Las condiciones operativas reductoras en la segunda etapa aseguran la recuperación total de Ni y Co en una pequeña cantidad de la segunda aleación. Esta aleación puede procesarse posteriormente o reciclarse hasta la primera etapa, lo que garantiza un excelente rendimiento global para el Ni y el Co. Esta segunda etapa genera una segunda escoria limpia, con menos del 1 % en peso de Ni. No requiere energía significativa más allá de la compensación de las pérdidas de calor, en particular si la primera escoria se mantiene líquida.

30 Unas condiciones reductoras demasiado fuertes en la segunda etapa no tendrán ningún efecto perjudicial crítico, pero podrían dar como resultado una aleación que contenga una cantidad indeseablemente alta de Si y Mn. El Si puede generar dificultades durante el procesamiento posterior de la aleación, ya que está relacionado con problemas de filtración durante el tratamiento hidrometalúrgico de la aleación. La reducción de Mn requiere energía adicional en la segunda etapa y, por lo tanto, no es deseable más allá de la producción de una escoria limpia.

35 El experto en la materia podrá controlar fácilmente el grado de reducción dosificando agentes reductores tales como carbón o gas natural, guiándose por el comportamiento observado del Co, Ni y Mn.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos.

40 **Ejemplo 1**

Se prepara una carga metalúrgica según la Tabla 1 con baterías de 500 kg, 80 kg de piedra caliza y 20 kg de sílice. Se utiliza un horno cilíndrico con un diámetro de 1 m, revestido con ladrillos de magnesia-cromo de 200 mm.

45 Se añade la carga continuamente al horno a una velocidad de 500 kg de baterías/h, mientras se mantiene una temperatura del baño de 1450 °C sin necesidad de coques adicionales, gas natural o energía eléctrica. Se suministra el calor mediante la oxidación del Al y el C en las baterías, utilizando la inyección sumergida de  $O_2$  a una velocidad de 77  $Nm^3/h$ . Estas condiciones corresponden a una relación de  $CO_2$  a  $(CO+CO_2)$  de 0,30.

50 Tras 1 h, se extrae la escoria (1.1) del horno, mientras que se deja enfriar la aleación (1.1). Esta escoria, que asciende a 188 kg, se alimenta a un segundo horno, mientras sigue líquida. En esta segunda etapa se usa un horno eléctrico.

Tabla 1: Balance de materia de la primera etapa de fundición

55

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	$Al_2O_3$ (Al) (%)	$SiO_2$ (%)	CaC (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Baterías	500	(5)	-	-	7	7	12,3	26,3	3,5	2	15
Caliza	80	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Sílice	20	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Salida</b>	Masa (Kg)										
Escoria 1.1	188	21	12,5	24	15	1,1	0,8	0,5	4,5	5,2	-

65

## ES 2 992 186 T3

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaC (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Aleación 1.1	233	-	-	-	<0,1	14	26	56	4	-	-
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)										
Escoria 1.1	45	100	100	100	100	6,0	2,4	0,7	47,6	100	-
Aleación 1.1	55	-	0	0	0	94,0	97,6	99,3	52,4	0	-

El horno eléctrico funciona a una temperatura de 1500 °C y se añaden 3,5 kg de coque como agente reductor a la escoria. Se suministran 30 kWh de energía eléctrica neta al horno eléctrico para mantener la temperatura del baño.

Tras 1 h de reducción y después de la decantación, la escoria (1.2) y la aleación (1.2) se extraen del horno y se dejan enfriar. En la Tabla 2 se proporciona un balance de materiales detallado.

Tabla 2: Balance de materia de la segunda etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Escoria 1.1	188	21	12,5	24	15	1,1	0,8	0,5	4,5	5,2
<b>Salida</b>	Masa (Kg)									
Escoria 1.2	172	22	13,7	26	14,9	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	5,4
Aleación 1.2	12	-	(0,2)	-	5,7	18	12,5	6	58	0
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)									
Escoria 1.2	93,5	100	99,8	100	97,4	0	0	0	16,5	100
Aleación 1.2	6,5	-	(0,2)	0	2,6	100	100	100	83,5	0

### Ejemplo 2 (comparativo)

Se prepara una carga metalúrgica según la Tabla 3 con baterías de 500 kg, 80 kg de piedra caliza y 20 kg de sílice. Se utiliza un horno cilíndrico con un diámetro de 1 m, revestido con ladrillos de magnesia-cromo de 200 mm.

Se añade la carga continuamente al horno a una velocidad de 500 kg de baterías/h, mientras se mantiene una temperatura del baño de 1450 °C sin necesidad de coques adicionales, gas natural o energía eléctrica. Se inyectan 42 Nm<sup>3</sup>/hora de O<sub>2</sub> para alcanzar el grado de reducción deseado y obtener altos rendimientos de metal. Las condiciones aplicadas corresponden a una relación de CO<sub>2</sub> a (CO+CO<sub>2</sub>) de 0,0, es decir, esencialmente solo hay CO y no hay CO<sub>2</sub>. Se necesitan 220 kWh de energía eléctrica neta para mantener la temperatura deseada.

Tras 1 h de reducción y después de la decantación, la escoria (2) y la aleación (2) se extraen del horno y se dejan enfriar. En la Tabla 3 se proporciona un balance de materia detallado.

Tabla 3: Balance de materia de la fundición en una sola etapa

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Baterías	500	(5)	-	-	7	7	12,3	26,3	3,5	2	15
Caliza	80	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Sílice	20	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Salida</b>	Masa (Kg)										
Escoria 2	150	25,2	15,8	30,5	6,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,9	-

## ES 2 992 186 T3

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Aleación 2	262	-	(0,3)	-	6,6	13,3	23	50	6,6	-	1,2
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)										
Escoria 2	36	100	93,3	100	36,1	0,4	0,2	0,1	0	100	-
Aleación 2	64	0	6,7	0	63,9	99,6	99,8	99,9	100	0	-

Comparación de los ejemplos 1 y 2.

La primera aleación (1.1) producida en el ejemplo 1 contiene menos impurezas que la aleación (2) del ejemplo comparativo 2. Este es especialmente el caso de C y Mn, donde la concentración en el ejemplo 1 cae por debajo del límite de detección del 0,1 %, en comparación con el 1,2 % para C y el 6,6 % para Mn. Este también es el caso del Fe, donde la concentración en la primera aleación (1.1) es del 4 %, en comparación con el 6,6 % en la aleación (2) según el ejemplo comparativo. La alta pureza obtenida según el ejemplo 1 hará que cualquier tratamiento hidrometalúrgico de seguimiento de la aleación sea más fácil y económico.

Además, la energía eléctrica requerida en ambas etapas también difiere entre los ejemplos 1 y 2. En el ejemplo 1 solo se necesitan 30 kWh de energía para ejecutar el proceso de reducción, en comparación con los 220 kWh del ejemplo comparativo 2. El proceso de fundición en dos etapas del ejemplo 1 solo requirió el 14 % de la energía eléctrica según el ejemplo comparativo 2.

Cabe señalar que la energía eléctrica específica necesaria en la etapa de reducción será incluso menor cuando se utilice un horno a escala industrial más grande. A medida que aumenta la relación volumen/área del horno, las pérdidas de calor disminuirán, lo que proporciona una ventaja aún mayor.

### Ejemplo 3

Se prepara una carga metalúrgica según la Tabla 4 con baterías de 500 kg, 80 kg de piedra caliza y 20 kg de sílice, así como 500 kg de escoria y 100 kg de aleación procedentes, por ejemplo, de otras operaciones de reciclaje de baterías. Se utiliza un horno cilíndrico con un diámetro de 1 m, revestido con ladrillos de magnesia-cromo de 200 mm.

Tabla 4: Balance de materia de la primera etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Baterías	500	(5)	-	-	7	7	12,3	26,3	3,5	2	15
Caliza	80	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Sílice	20	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Escoria	500	46	21	24	11,5	3		2		3,7	
Aleación	100				7	23	9	60			
<b>Salida</b>	Masa (Kg)										
Escoria 3.1	922	26,3	13,8	18	10,2	6,4	2	4,5	1,7	3,2	-
Aleación 3.1	226	-	-	-	<0,1	6,5	22,8	70,7	0,2	-	-
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)										
Escoria 3.1	80	100	100	100	100	80,1	26,4	20,6	97,2	100	-
Aleación 3.1	20	0	0	0	0	19,9	73,6	79,4	2,8	0	-

Se añade la carga continuamente al horno a una velocidad de 500 kg de baterías/h, mientras se mantiene una temperatura del baño de 1450 °C sin necesidad de coques adicionales, gas natural o energía eléctrica. Se suministra

## ES 2 992 186 T3

el calor mediante la oxidación del Al y el C contenido en las baterías utilizando la inyección sumergida de 140 Nm<sup>3</sup>/h de O<sub>2</sub>. Estas condiciones corresponden a una relación de CO<sub>2</sub> a (CO+CO<sub>2</sub>) de 0,85.

5 Tras una hora, se extrae la aleación formada (3.1) del horno y se deja enfriar. Se sangra un total de 922 kg de escoria (3.1) que se introduce en un segundo horno mientras sigue líquida. En esta etapa se usa un horno eléctrico.

10 El horno eléctrico funciona a una temperatura de 1500 °C y se añaden 45 kg de coque a la escoria. Tras 1 hora de reducción y después de la decantación, se extraen la aleación (3.2) y la escoria (3.2) del horno y se dejan enfriar. En la Tabla 5 se proporciona un balance de materia detallado. Se suministran 190 kWh de energía eléctrica neta al horno eléctrico para mantener la temperatura del baño.

Tabla 5: Balance de materia de la segunda etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Escoria 3.1	922	26,3	13,8	18	10,2	6,4	4,5	1,7	1,7	3,2
<b>Salida</b>	Masa (Kg)									
Escoria 3.2	707	31,5	18	23,3	10,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,7
Aleación 3.2	150	-	(0,4)	-	10,2	39	12	27,8	11,2	0
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)									
Escoria 3.2	82	100	99	100	83	0	0	0	0	100
Aleación 3.2	18	0	1	0	17	100	100	100	100	0

35 Este ejemplo ilustra que el proceso permite el funcionamiento autógeno, incluso cuando una cantidad significativa de la carga comprende otros componentes distintos de las baterías. Sin embargo, se necesita un mayor grado de oxidación: 0,85 en el ejemplo 3, en comparación con 0,30 en el ejemplo 1. Esto da como resultado una primera aleación (3.1) que es rica en Ni y está empobrecida en Fe. Estas especificaciones son ventajosas. Sin embargo, los rendimientos de Ni y Co de la primera etapa de fusión son más bajos. Este menor rendimiento puede compensarse completamente recirculando la aleación desde la segunda etapa de fundición a la primera etapa de fundición.

### Ejemplo 4

40 Las baterías de iones de litio con una composición que se muestra en la Tabla 6 se funden según la invención en un horno cilíndrico con un diámetro de 1 metro, revestido con ladrillos de magnesia-cromo de 200 mm.

45 Se prepara una carga metalúrgica que comprende 180 kg de piedra caliza y 150 kg de sílice como agentes fundentes, y baterías de iones de litio de 500 kg.

50 Se añade la mezcla de forma continua a una velocidad de 500 kg de baterías/h al horno y se mantiene una temperatura del baño de 1350 °C sin necesidad de coques, gas natural o energía eléctrica. Se suministra la energía mediante la oxidación del Al y el C contenido en las baterías utilizando una inyección de O<sub>2</sub> sumergida. Se inyectan 91 Nm<sup>3</sup>/hora de O<sub>2</sub> para la carga que se muestra en la tabla 6. Estas condiciones corresponden a una relación CO<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) de 0,45.

55 Tras 1 h, se sangran las fases del horno. Se deja enfriar la aleación (4.1). La escoria (4.1), que asciende a 400 kg, se alimenta a un segundo horno, mientras sigue líquida. En esta segunda etapa se usa un horno eléctrico.

Tabla 6: Balance de materia de la primera etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Baterías	500	(5)	-	-	7,2	7,8	12,5	7,2	1	3	15
Caliza	180	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
SiO <sub>2</sub>	150	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 992 186 T3

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
<b>Salida</b>	Masa (Kg)										
Escoria 4.1	400	8,4	39,5	25	8,9	1,5	0,6	0,5	1	3,7	-
Aleación 4.1	130	-	-	-	<0,1	25	46	27	1	-	-
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)										
Escoria 4.1	75	100	100	100	100	6,0	2,4	0,7	47,6	100	-
Aleación 4.1	25	0	0	0	0	94,0	97,6	99,3	52,4	0	-

Tras la primera etapa, se separa la escoria y se transporta a un horno eléctrico donde se aplica una temperatura de 1500 °C y se añaden 10 kg de coques por hora junto con 400 kg de escoria. Tras 1 h de reducción y decantación, la aleación y la escoria se sangran del horno y se dejan enfriar. En la Tabla 7 se proporciona un balance de materia detallado.

Tabla 7: Balance de materia de la segunda etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Escoria 4.1	400	8,4	39,5	25	8,9	1,5	0,6	0,5	1	3,7
<b>Salida</b>	Masa (Kg)									
Escoria 4.2	375	6,7	43	27	9,5	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	3,7
Aleación 4.2	16	-	(0,2)	-	5,8	44	14	13	23	BDL
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)									
Escoria 4.2	96	100	99,9	100	97,5	0	0	0	45	100
Aleación 4.2	4	0	0,1	0	2,5	100	100	100	55	0

**Ejemplo 5**

Se prepara una carga metalúrgica según la Tabla 8 con baterías de iones de litio de 500 kg, 100 kg de piedra caliza y 40 kg de sílice. Se utiliza un horno cilíndrico con un diámetro de 1 m, revestido con ladrillos de magnesia-cromo de 200 mm.

Se añade la carga continuamente al horno a una velocidad de 500 kg de baterías/h, mientras que se mantiene una temperatura del baño de 1550 °C sin necesidad de coques adicionales, gas natural o energía eléctrica. Se suministra el calor mediante la oxidación del Al y el C en las baterías, utilizando la inyección sumergida de O<sub>2</sub> a una velocidad de 77 Nm<sup>3</sup>/h. Estas condiciones corresponden a una relación de CO<sub>2</sub> a (CO+CO<sub>2</sub>) de 0,30.

Tras 1 h, se extrae la escoria (5.1) del horno, mientras que se deja enfriar la aleación (5.1). Esta escoria, que asciende a 188 kg, se alimenta a un segundo horno, mientras sigue líquida. En esta segunda etapa se usa un horno eléctrico.

Tabla 8: Balance de materia de la primera etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
Baterías	500	(5)	-	-	2,4	2,6	5	20,8	1	2	15
Caliza	100	-	4,8	53,3	-	-	-	-	-	-	11,4
Sílice	40	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 992 186 T3

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)	C (%)
<b>Salida</b>	Masa (Kg)										
Escoria 1.1	188	21	22,4	30	6,2	0,6	0,3	0,5	1	5,3	
Aleación 1.1	143	-	-	-	<0,1	8	16	72	2	-	
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)										
Escoria 1.1	57	100	100	100	100	9,0	2,4	0,9	39,7	100	
Aleación 1.1	43	-	0	0	0	91,0	97,6	99,1	60,3	0	-

El horno eléctrico funciona a una temperatura de 1500 °C y se añaden 3,5 kg de coque como agente reductor a la escoria.

Tras 1 h de reducción y tras la decantación, se extraen la escoria (5.2) y la aleación (5.2) del horno y se dejan enfriar. En la Tabla 9 se proporciona un balance de materia detallado.

Tabla 9: Balance de materia de la segunda etapa de fundición

<b>Entrada</b>	Masa (Kg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al) (%)	SiO <sub>2</sub> (Si) (%)	CaO (%)	Mn (%)	Co (%)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Li (%)
Escoria 5.1	188	21	22,4	30	6,2	0,6	0,3	0,5	1	5,3
<b>Salida</b>	Masa (Kg)									
Escoria 5.2	175	20	25	33	6,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,4
Aleación 5.2	5	-	(0,3)	-	9,4	22	11	20	37	0
<b>Rendimiento</b>	Masa (%)									
Escoria 5.2	97,2	100	99,9	100	96	0	0	0	0	100
Aleación 5.2	2,8	-	(0,1)	0	4	100	100	100	100	0

Conclusión:

Los ejemplos 4 y 5 muestran un proceso autógeno que tiene diferentes temperaturas de la primera etapa de fundición.

Se compara la fracción de batería usada de la alimentación con la fracción (Bf) de batería mínima requerida para la fundición autógena, utilizando la composición de la batería y el nivel de oxidación,  $Ox = pCO_2 / (pCO + pCO_2)$

$$1 > Bf > 0,3 / ((1 + 3,5 * Ox) * C) + 2,5 * Al$$

El ejemplo 4 tiene una fracción de batería del 60 %, mientras que se requiere el 59 % para la fundición autógena. Por lo tanto, el ejemplo 4 muestra la fracción de batería mínima requerida para la fundición autógena para la composición de batería dada y el nivel de oxidación elegido. El proceso se lleva a cabo a 1350 °C, suficiente para mantener líquidas tanto la escoria como la aleación.

El ejemplo 5 tiene una fracción de batería del 78 %, mientras que se requiere un 69 % para la fundición autógena. Por lo tanto, el ejemplo 5 usa una fracción de batería más alta que la mínima requerida para la fundición autógena y el proceso funciona a 1550 °C.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la recuperación de metales valiosos a partir de una carga metalúrgica que comprende formadores de escoria y baterías de iones de litio o sus productos derivados que contienen Co, Ni, Al y C metálicos, que comprende las etapas de:
- proporcionar un horno de fundición metalúrgica provisto de medios para la inyección sumergida de un gas que contiene O<sub>2</sub>;
  - definir un nivel de oxidación Ox que caracteriza las condiciones de fusión oxidante según la fórmula:
- $$Ox = pCO_2 / (pCO + pCO_2),$$
- en donde  $0,1 < Ox < 1$ , pCO y pCO<sub>2</sub> son las presiones parciales de CO y CO<sub>2</sub> en contacto con la masa fundida;
- preparar la carga metalúrgica que comprende una fracción en peso Bf de baterías de iones de litio o sus productos derivados, según la fórmula:
- $$1 > Bf > 0,3 / ((1 + 3,5 * Ox) * C) + 2,5 * Al,$$
- en donde Ox es el nivel de oxidación, y Al y C son las fracciones en peso de Al y C metálicos, respectivamente, en dichas baterías o sus productos derivados;
- fundición oxidante de la carga metalúrgica inyectando un gas que contiene O<sub>2</sub> en la masa fundida para alcanzar el nivel de oxidación Ox definido, obteniendo así una primera aleación con una parte mayoritaria de Ni y una primera escoria que contiene Ni y Co residuales;
  - separación líquido/líquido de la primera aleación de la primera escoria; y,
  - fundición reductora de la primera escoria usando una fuente de calor y un agente reductor, manteniendo un potencial de reducción que garantice la reducción de Co y Ni, produciendo así una segunda aleación y una segunda escoria que contiene menos del 1 % en peso de Ni, preferiblemente menos del 0,5 %, y más preferiblemente menos del 0,1 %.
2. Proceso para la recuperación de metales valiosos a partir de una carga metalúrgica que comprende formadores de escoria y baterías de iones de litio o sus productos derivados que contienen Co, Ni, Al y C metálicos, que comprende las etapas de:
- proporcionar un horno de fundición metalúrgica provisto de medios para la inyección sumergida de un gas que contiene O<sub>2</sub>;
  - preparar la carga metalúrgica utilizando una fracción en peso Bf de baterías de iones de litio o sus productos derivados en la carga metalúrgica;
  - definir un nivel de oxidación Ox que caracteriza las condiciones de fusión oxidante según la fórmula:
- $$Ox = pCO_2 / (pCO + pCO_2) > (((0,3 / Bf - 2,5 * Al) / C) - 1) / 3,5,$$
- en donde  $0,1 < Ox < 1$ , pCO y pCO<sub>2</sub> son las presiones parciales de CO y CO<sub>2</sub> en contacto con la masa fundida, y Al y C son las fracciones en peso de Al y C metálicos, respectivamente en dichas baterías o sus productos derivados;
- fundición oxidante de la carga metalúrgica inyectando un gas que contiene O<sub>2</sub> en la masa fundida para alcanzar el nivel de oxidación Ox definido, obteniendo así una primera aleación con una parte mayoritaria de Ni y una primera escoria que contiene Ni y Co residuales;
  - separación líquido/líquido de la primera aleación de la primera escoria; y,
  - fundición reductora de la primera escoria usando una fuente de calor y un agente reductor, manteniendo un potencial de reducción que garantice la reducción de Co y Ni, produciendo así una segunda aleación y una segunda escoria que contiene menos del 1 % en peso de Ni, preferiblemente menos del 0,5 %, y más preferiblemente menos del 0,1 %.
3. Proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la etapa de fundición oxidante es autógena.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la primera escoria se mantiene en estado líquido entre las etapas de separación líquido/líquido y la etapa de fundición reductora.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el gas que contiene O<sub>2</sub> es aire enriquecido u O<sub>2</sub> puro.
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde  $Ox < 0,98$ , preferiblemente  $Ox < 0,95$ .

7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dichos formadores de escoria comprenden, en peso, hasta un 50 % de CaO, hasta un 55 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y hasta un 65 % de SiO<sub>2</sub>.
- 5 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una etapa de transferir la primera escoria separada a un segundo horno adecuado para realizar una etapa de fundición reductora, obteniendo así una segunda aleación que contiene Ni y Co y una segunda escoria agotada.
9. Proceso según la reivindicación 8, en donde dicho horno es un horno eléctrico.
- 10 10 Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además una etapa de separación líquido/líquido entre la segunda aleación y la segunda escoria.
11. Proceso según la reivindicación 10, que comprende además una etapa de recirculación de la segunda aleación separada a la etapa de fundición autógena, preferiblemente en estado líquido.
- 15 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además las etapas de:
- atomizar la primera aleación; y,
  - disolver la aleación atomizada en condiciones ácidas, obteniendo de este modo una solución que
- 20 contiene metal adecuada para un refinado hidrometalúrgico adicional.

25

30

35

40

45

50

55

60

65