

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 748**

51 Int. Cl.:

C22B 1/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 23/02 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C21C 7/076 (2006.01)

C22B 7/04 (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: **13.05.2022 PCT/EP2022/063010**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2022 WO22248245**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2022 E 22729149 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 4347906**

54 Título: **Recuperación de níquel y cobalto de baterías de iones de litio o sus residuos**

30 Prioridad:

26.05.2021 EP 21176046

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

07.03.2025

73 Titular/es:

**UMICORE (100.00%)
Rue du Marais 31
1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**YAGI, RYOHEI y
SCHEUNIS, LENNART**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 002 748 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

Recuperación de níquel y cobalto de baterías de iones de litio o sus residuos

5 La presente invención se sitúa en el campo de la pirometalurgia y se refiere más particularmente a la recuperación de Ni y Co de baterías de iones de litio o sus residuos.

10 Los vehículos eléctricos han experimentado un crecimiento sin precedentes en los últimos años, impulsado, entre otras cosas, por la nueva legislación en Europa y China, diseñada para reducir gradualmente la huella de CO₂ 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 máxima densidad energética manteniendo los costes bajo control, actualmente se prefieren las baterías recargables 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, también 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 solo se produce como subproducto de la industria del Ni y el Cu en la actualidad. El mercado del níquel es significativamente mayor que el mercado de cobalto. La mayor parte del Ni se destina a la producción de acero inoxidable, donde la pureza del Ni es menos importante. Los metales o compuestos de Ni de alta pureza y Co de alta pureza, sin embargo, ya escasean. En vista de lo anterior, recuperar Ni y Co de las baterías de iones de litio agotadas o sus residuos es, por lo tanto, una propuesta atractiva.

25 Existen algunos procesos conocidos para reciclar baterías de iones de litio, en donde los óxidos de níquel, cobalto y cobre se reducen a metal y se concentran en una fase de aleación a alta temperatura.

30 La patente WO2017121663 describe composiciones de escoria producidas en un proceso industrial y expone un efecto del MnO sobre la viscosidad de la escoria y la recuperación de cobalto. Los principales componentes de escoria descritos en el mismo son CaO, SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, y MnO (MnO₂). Las concentraciones de MnO descritas en esas escorias son muy bajas y la enseñanza de lo anterior es limitar la cantidad de MnO en la escoria. Elwert y col. (Phase composition of high lithium slags from the recycling of lithium-ion batteries: World of Metallurgy- ERZMETALL, vol. 65 (3), 2012, págs. 163-171) analiza la composición de fases de tres escorias diferentes con el objetivo de desarrollar posibles procesos para beneficiar escorias para la recuperación de litio. Hu y col. (Recovery of Co, Ni, Mn, and Li from Li-ion batteries by smelting reduction-Part II: A pilot-scale demonstration: Journal of Power Sources, vol. 483, 2021, 229089) propone un proceso de reciclado para las baterías de iones de litio fundiéndolas con agentes fundentes a temperaturas superiores a 1500 °C, lo que resulta en una escoria y una aleación que contiene Ni, Co y Mn. Tanto Elwert como Hu describen composiciones de escoria con concentraciones de MnO muy por debajo del 10 %.

40 Las baterías de iones de litio recientes, por otro lado, contienen típicamente una cantidad creciente de Mn. Esto dificulta la formación de escorias con pequeñas cantidades de Mn, ya que requeriría diluir el Mn mediante la adición de grandes cantidades de agentes fundentes o elegir condiciones de mayor reducción para que dichos procesos envíen más Mn a la fase de aleación en lugar de a la fase de escoria. La primera opción aumenta el consumo de agentes fundentes y la cantidad total de escoria obtenida, mientras que la segunda opción aumenta la complejidad de cualquier tratamiento hidrometalúrgico posterior de la aleación debido a su contenido superior de Mn. Ambas opciones degradarían significativamente la economía del proceso.

50 Las patentes WO12140951, WO13080266 y WO20013294 proponen procesos para reciclar los desechos de baterías de iones de litio para recuperar Ni y Co, mientras se fijan impurezas tales como Fe y P en la fase de escoria. Aunque se afirma que el Mn podría ser un componente principal de la escoria obtenida, no se especifica un intervalo preferido o un efecto particular del MnO en dichas escorias. Además, el énfasis de las patentes WO12140951 y WO13080266 está en las escorias de bajo punto de fusión ricas en Fe.

55 Vest y col. (Friedrich Slag design for lithium recovery from spent batteries: Int. Work. Met. Interact., vol. 9 (93), 2010, págs. 93-106.) describe los cálculos teóricos de las escorias ricas en MnO. Wittkowski y col. (Speciation of Manganese in a Synthetic Recycling Slag Relevant for Lithium Recycling from Lithium-Ion Batteries: Metals, vol. 11(2), 2021, pág. 188.) analiza la composición de fases de diferentes escorias que contienen litio procedentes del reciclado de baterías de iones de litio.

60 Las patentes US 2017/229744 A1, CN103924088 y EP3269832 describen procesos de fusión en baño para baterías desechadas, que producen una aleación que contiene Co y/o Ni y una escoria rica en SiO₂ y MnO.

65 Ninguna parte del estado de la técnica mencionado anteriormente enseña una composición de escoria según la presente invención.

Incluso cuando se describen escorias con un contenido relativamente superior de MnO, ninguna de las patentes mencionadas anteriormente enseña las presentes condiciones del proceso y no se pronuncian sobre ningún efecto de las composiciones de escoria ricas en MnO resultantes en las paredes del horno. Típicamente, las paredes del horno se elaboran con ladrillos refractarios. La composición principal de dichos ladrillos es la magnesia. Algunos ejemplos son los ladrillos de magnesia (contenido de magnesia normalmente superior al 90 %) o los ladrillos de magnesia-cromo (contenido de magnesia normalmente del 50 al 70 %). Se ha observado que la magnesia de las paredes es disuelta por las escorias comunes durante el funcionamiento del horno, lo que resulta en el desgaste o la corrosión de las paredes del horno a lo largo del tiempo. Este es un problema recurrente que resulta en altos costes de mantenimiento, ya que obliga a apagar el horno y a reemplazar los ladrillos refractarios a intervalos regulares. El problema es aún más pronunciado a temperaturas de funcionamiento superiores, tales como, por ejemplo, por encima de 1550 °C.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la recuperación de Ni y Co de baterías de iones de litio, que al mismo tiempo aumente la vida útil de un horno, funcionando con un sistema dedicado de escoria rica en MnO y Li₂O compuesto de manera que los ladrillos refractarios con contenido de magnesia se corroan menos durante el funcionamiento. La reducción del desgaste alcanzada contribuye positivamente a la economía general del presente proceso.

Según una primera realización, el proceso para la recuperación de Ni y Co de baterías de iones de litio o sus residuos comprende las etapas:

- proporcionar un horno revestido con ladrillos refractarios con contenido de magnesia;
- proporcionar una carga que comprende formadores de escoria y las baterías de iones de litio o sus residuos; y,
- fundir la carga en condiciones de reducción, obteniendo de este modo una aleación que contiene la parte mayoritaria del Ni y el Co, y una escoria;

caracterizado por que la escoria tiene una composición porcentual en masa según: 10 % < MnO < 40 %;

$$(CaO + 1,5*Li_2O) / Al_2O_3 > 0,3;$$

$$CaO + 0,8*MnO + 0,8*Li_2O < 60 \%;$$

$$(CaO + 2*Li_2O + 0,4*MnO) / SiO_2 \geq 2,0;$$

$$Li_2O \geq 1 \%; \text{ y,}$$

$$Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Li_2O + MnO + FeO + MgO > 85 \%.$$

Por “formadores de escoria” se entiende: uno o más de, por ejemplo, CaO, Al₂O₃ y SiO₂. 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 en el sitio a partir de metales fácilmente oxidables presentes en la carga, tal como el aluminio.

Por “baterías de iones de litio o sus residuos” se entienden, por ejemplo: baterías de iones de litio nuevas o desechadas, baterías agotadas o que han llegado al final de su vida útil, desechos de producción o de baterías, materiales de electrodos o materiales de batería preprocesados, por ejemplo, después de triturarlos o clasificarlos, incluida la así denominada “masa negra”. Sin embargo, estos deberían contener todavía cantidades apreciables de Co y/o Ni.

Por “parte mayoritaria” de un elemento o compuesto se entiende: más del 50 % en peso de la cantidad correspondiente presente en la carga. También puede incluir un rango con un valor inferior seleccionado de entre el 55 %, el 60 %, el 65 %, el 70 % y el 75 %, y un valor superior seleccionado de entre el 80 %, el 85 %, el 90 %, el 95 % y el 100 %.

El contenido de MnO en la escoria desempeña un papel clave en la presente invención. Se necesita un mínimo de alrededor del 10 % en la escoria para ver el efecto de suprimir la disolución del MgO en la escoria de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia que recubren el horno. Se prefiere tener al menos un 15 % de MnO. Además, es beneficioso tener un contenido de MnO del 10 al 40 % en una cantidad relativamente pequeña de escoria, ya que una disminución del volumen de la escoria contribuye a suprimir la disolución del MgO. Por otro lado, la adición de más agentes fundentes, aumentando de este modo el volumen total de la escoria y diluyendo el porcentaje de MnO, aumenta la cantidad de MgO que se disuelve en los ladrillos refractarios y, por lo tanto, tiene una influencia negativa.

ES 3 002 748 T3

- El límite superior de MnO en la escoria también es importante, ya que ayuda a mantener suficientemente baja la temperatura de fusión en la escoria. Las escorias que contienen hasta un 40 % de MnO según la invención se funden por debajo de 1500 °C. Las temperaturas menores son beneficiosas para suprimir la disolución del MgO de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia junto con la cantidad de MnO. Las cantidades de MnO que superan el 40 % aumentan el punto de fusión de la escoria por encima de 1500 °C, especialmente cuando la escoria también contiene cantidades relativamente mayores de Al₂O₃, tal como por encima del 50 %, y por lo tanto es menos preferida.
- Según otra realización, el contenido de MnO en la escoria es del 30 % o menos. Los porcentajes de Mn en la escoria se estandarizan como “porcentaje de MnO”. Sin embargo, el estado de oxidación exacto del Mn no siempre está bien definido en tales escorias. Por lo tanto, el óxido de manganeso (“MnO”) también puede representar una mezcla del MnO mono especie con dióxido de manganeso, MnO₂. Se supone, sin embargo, que la proporción de MnO mono especie está muy por encima del 95 %, particularmente en las condiciones de reacción de reducción elegidas.
- El MnO tiene típicamente un color verde, mientras que el MnO₂ tiene típicamente un color negro-marrón o negro-gris, lo que conduce a su nombre “negro de manganeso”. Solo si el contenido de la mono especie es lo suficientemente alto, el color verde será visible.
- Según otra realización, el contenido de CaO en la escoria es del 15 % o más, preferiblemente del 20 % o más.
- Según otra realización, el contenido de CaO en la escoria es del 50 % o menos, preferiblemente del 30 % o menos.
- Un mínimo del 15 % de CaO mantiene la escoria suficientemente fluida y garantiza que pueda manejarse fácilmente. Se prefieren cantidades superiores de CaO, tal como el 20 % o más, ya que el CaO ayuda a suprimir la disolución del Mg de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia, dado que el Ca y el Mg comparten sitios químicos afines en la escoria. El funcionamiento del proceso con un límite superior preferido del 30 % de CaO ayuda a mantener la temperatura de fusión de la escoria por debajo de 1600 °C. Una cantidad demasiado alta de CaO, tal como por encima del 50 %, aumenta significativamente la temperatura de fusión de la escoria y, por lo tanto, se debe evitar.
- Se ha observado además que, además del MnO y el CaO, el Li₂O también suprime la disolución del Mg de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia, mientras que el aumento de las cantidades de SiO₂ tiene un efecto negativo. Esto se refleja en la ecuación $(CaO + 2*Li_2O + 0,4*MnO) / SiO_2 \geq 2,0$. Al reciclar baterías de iones de litio, se espera que la cantidad de Li₂O en la escoria sea significativa.
- Según otra realización, el contenido de Al₂O₃ en la escoria es < 50 %, preferiblemente < 40 %, ya que cantidades demasiado elevadas de Al₂O₃ aumentan el punto de fusión en la escoria.
- Según otra realización, el contenido de Fe en la escoria es del 25 % o menos, preferiblemente del 10 % o menos.
- Según otra realización, la suma de Al₂O₃, SiO₂, CaO, Li₂O, MnO, FeO y MgO es del 90 % o más, preferiblemente del 95 % o más.
- Según otra realización, $(CaO + 2*Li_2O + 0,4*MnO) / (SiO_2 + 0,2*Al_2O_3)$ es > 1,5.
- La composición de la escoria y la temperatura de funcionamiento son consideraciones críticas para el proceso descrito en la presente descripción. La presente invención alcanza un equilibrio entre los compuestos que protegen las paredes del horno (p. ej., MnO, CaO, Li₂O) y los compuestos que afectan negativamente a las paredes del horno, a la vez que son inevitables (p. ej., el Al₂O₃ del Al en la alimentación) o necesarios de cualquier otra manera (por ejemplo, el SiO₂ necesario para reducir el punto de fusión de la escoria). El dominio de la composición en la escoria permite además una fluidez adecuada de la escoria y un sobrecalentamiento mínimo en la escoria a la temperatura de funcionamiento deseada. Se prefiere una temperatura lo más baja posible, al tiempo que permanece por encima del punto de fusión de la aleación.
- Este equilibrio se refleja en las condiciones de proceso presentadas, así como en la composición de la propia escoria.
- Según otra realización, la etapa de fundir la carga se realiza a una temperatura de al menos 1400 °C, para garantizar la fusión completa de la carga metalúrgica, y como máximo 300 °C por encima del punto de liquidus de la escoria, preferiblemente como máximo 100 °C por encima del punto de liquidus en la escoria. Se prefiere el límite inferior para evitar incluso la solidificación parcial de la aleación y la escoria producidas. Se prefiere el límite superior para evitar el sobrecalentamiento de la escoria. Las temperaturas superiores promueven la disolución del Mg de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia. Por lo tanto, generalmente se prefieren temperaturas más bajas para reducir el desgaste, así como para ahorrar energía. El sobrecalentamiento de la escoria tiene un impacto negativo en la disolución de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia por parte en la escoria.
- La relación descrita de CaO y Li₂O sobre Al₂O₃ en la escoria ayuda a mantener el punto de fusión en la escoria suficientemente bajo, preferiblemente por debajo de 1700 °C, más preferiblemente por debajo de 1650 °C, incluso más preferiblemente por debajo de 1600 °C y lo más preferiblemente por debajo de 1550 °C.

A pesar de su efecto beneficioso para la vida útil de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia, restringir las cantidades combinadas de CaO, MnO y Li₂O en la escoria es igualmente relevante, ya que el punto de fusión en la escoria sería demasiado alto cuando $\text{CaO} + 0,8 \cdot \text{MnO} + 0,8 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ superara el 60 %.

5 Según otra realización, la etapa de fusión comprende las etapas adicionales:

- muestrear la escoria;
- 10 - enfriar la muestra de escoria y evaluar su color; y,
- en caso de que la muestra de escoria sea verde, terminar la etapa de fusión; o bien,
- en caso de que la muestra de escoria no sea verde, continuar con la etapa de fusión después de ajustar el
- 15 nivel de pO₂ para alcanzar condiciones de mayor reducción.

Por “muestreo de la escoria” se entiende tomar una pequeña muestra en la escoria y evaluar su color, mientras el proceso continúa en las condiciones elegidas.

20 La valoración del color se puede realizar fácilmente de forma visual. En comparación con un análisis químico de la escoria, la monitorización del cambio de color proporciona una indicación rápida y eficiente de que la escoria contiene un cierto porcentaje mínimo de MnO. Como se describirá con mayor detalle a continuación, se ha observado además que el color verde de la escoria también indica que la parte mayoritaria del Co contenido en la alimentación se reduce, incorporándose a la aleación. Sin pretender imponer ninguna teoría, de hecho, se cree que el cambio de color a verde

25 es el resultado de la reducción de MnO₂ a MnO, pero también de la reducción de óxidos típicamente más oscuros de, por ejemplo, Ni y Co.

La inspección visual es una forma rápida y sencilla de saber si se deben ajustar, optimizar y/o finalizar las condiciones del proceso, lo que puede ahorrar tiempo y costes operativos. La comprobación del color es, por lo tanto, una indicación

30 fiable del progreso de la operación metalúrgica.

En el presente contexto, el “verde” se define como el color con tono, luminosidad y saturación en el siguiente rango según la norma ASTM D1535-14 (2018):

- 35 - Tono de 5GY a 5BG;
- Luminosidad: ≥ 3 ; y,
- 40 - Saturación: ≥ 3 .

En la “Geological Rock-Color Chart with Genuine Munsell Color Chips”, producida por Munsell Color en 2009, se muestran ejemplos de color verde.

45 Las condiciones de operación se eligen para oxidar una parte mayoritaria del Mn de la escoria y para reducir una parte mayoritaria del Co y Ni de la aleación. Preferiblemente, se recoge >90 % del Co y Ni de la aleación, más preferido >95 % y más preferido >98 % para conseguir la máxima economía en el proceso. El nivel de pO₂ del presente proceso se ajusta fácilmente para alcanzar estos rendimientos favorables.

50 Según otra realización, el nivel de pO₂ se ajusta a $10^{-7} > \text{pO}_2 > 10^{-12}$, preferiblemente a $\text{pO}_2 < 10^{-8}$, más preferido a $\text{pO}_2 < 10^{-8,5}$ y más preferido a $\text{pO}_2 < 10^{-9}$.

Los niveles de pO₂ preferidos de 10^{-8} , $10^{-8,5}$ y 10^{-9} , así como el límite de 10^{-12} , representan, por lo tanto, condiciones de mayor reducción en comparación con un nivel de pO₂ de 10^{-7} .

55 Según otra realización, el color de la escoria es verde. Durante la fusión de la carga en condiciones de reducción, el color de la escoria típicamente cambia de negro-gris o negro-marrón a verde a medida que avanza el proceso.

Según otra realización, el horno es un horno eléctrico. El uso de un horno eléctrico o un horno de arco eléctrico (EAF) permite una mayor flexibilidad en caso de que se deseen o se necesiten temperaturas de funcionamiento superiores.

60 Otra ventaja es que permite sacar provecho de los precios de la electricidad fuera de las horas punta o de la electricidad producida por fuentes ecológicas respetuosas con el medio ambiente, tales como las centrales eólicas locales.

Según otra realización, una escoria metalúrgica que contiene Li comprende una composición porcentual en masa según:

65 $10 \% < \text{MnO} < 40 \%$;

ES 3 002 748 T3

$$(\text{CaO} + 1,5 \cdot \text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0,3;$$

$$\text{CaO} + 0,8 \cdot \text{MnO} + 0,8 \cdot \text{Li}_2\text{O} < 60 \text{ \%};$$

$$(\text{CaO} + 2 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,4 \cdot \text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2,0;$$

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1 \text{ \%}; \text{ y,}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85 \text{ \%}.$$

Según otra realización, la escoria metalúrgica que contiene Li tiene un color verde.

Según otra realización, el contenido de MnO en la escoria metalúrgica que contiene Li es del 30 % o menos.

Según otra realización, el contenido de CaO en la escoria metalúrgica que contiene Li es del 15 % o más, preferiblemente del 20 % o más.

Según otra realización, el contenido de CaO en la escoria metalúrgica que contiene Li es del 50 % o menos, preferiblemente del 30 % o menos.

Según otra realización, el contenido de Al_2O_3 en la escoria metalúrgica que contiene Li es del 50 % o menos, preferiblemente del 40 % o menos.

Según otra realización, el contenido de Fe en la escoria metalúrgica que contiene Li es del 25 % o menos, preferiblemente del 10 % o menos. En una escoria rica en FeO que contiene más del 10 % de FeO, que contiene, respectivamente, incluso más del 20 % de FeO, el CoO no se puede reducir a Co metálico sin transferir también cantidades relativamente grandes de Fe metálico a la fase de aleación. Esto aumenta significativamente los costes de cualquier tratamiento hidrometalúrgico de seguimiento de la aleación resultante y, por lo tanto, es menos deseable.

Según otra realización, la escoria metalúrgica que contiene Li se usa como formador de escoria en un proceso de reciclado pirometalúrgico. La escoria metalúrgica obtenida contiene CaO y SiO_2 y, por lo tanto, se puede usar como formador de escoria en nuevas operaciones.

Según otra realización, la escoria metalúrgica que contiene Li se usa como formador de escoria en el proceso según la primera realización, reemplazando de este modo parcial o totalmente a los formadores de escoria en la etapa de proporcionar una carga que comprende formadores de escoria.

La reutilización en nuevas operaciones de la escoria metalúrgica producida permite una mayor flexibilidad a la hora de elegir las condiciones de operación, tales como el nivel de $p\text{O}_2$ del proceso. Por ejemplo, cuando se usaran condiciones más oxidantes, enviando de este modo más Co y/o Ni a la escoria, estos metales valiosos no se perderían, sino que se recuperarían en un nuevo ciclo de operación, en el que quizás se usarían condiciones de mayor reducción para recuperar más Co y/o Ni.

Al reutilizar esta escoria metalúrgica como formador de escoria en un nuevo proceso o como escoria de partida para el mismo proceso, debe tenerse en cuenta que las baterías entrantes o sus residuos pueden contener cantidades adicionales de compuestos tales como Al, Mn o Li, que acabarán en la escoria después de su oxidación. Por consiguiente, aumentarán las cantidades respectivas de Al_2O_3 , MnO o Li_2O en la escoria. Si bien la cantidad de Li_2O se considera menos crítica, las cantidades de Al_2O_3 y MnO tienen una influencia más directa en la temperatura de fusión. En otra realización, el límite superior preferido para el MnO es del 30 % para permitir un margen para el MnO fresco entrante procedente de una nueva carga.

Debido a los compuestos frescos entrantes, la escoria metalúrgica según la invención solo se puede reutilizar durante un número limitado de ciclos. Para decidir si la escoria se puede seguir reutilizando, la composición de la escoria se debe analizar y comparar con las especificaciones de composición descritas en la presente descripción. Sangrar y reutilizar al menos parte de la escoria metalúrgica, diluyéndola con formadores de escoria frescos, es una opción viable a largo plazo.

Como se ha descrito anteriormente, la escoria según la invención ayuda a suprimir significativamente la disolución del MgO de los ladrillos refractarios. Sin embargo, no se puede evitar por completo. Esto conduce a otro efecto secundario positivo al reciclar la escoria. El MgO disuelto de los ladrillos refractarios (provocado por una disolución minoritaria del MgO durante los procesos de fusión anteriores) se acumula en la escoria y esto tiende a suprimir, junto con el MnO, el Li_2O y el CaO, la corrosión adicional de los ladrillos refractarios. Esto hace que la reutilización de la escoria obtenida sea particularmente atractiva.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente las realizaciones de la presente invención.

Ejemplo 1

5 Se midió la disolución del MgO de las paredes de los crisoles con contenido de magnesia, durante el uso de varias composiciones de escoria diferentes. Se fundieron varios compuestos contenidos en las baterías de iones de litio o sus residuos, respectivamente, sus óxidos, tales como FeO, Al₂O₃, Li₂O y MnO, junto con CaO y SiO₂ como agentes fundentes en un crisol de 1 l de MgO. El peso total de los óxidos añadidos fue de 1000 g. La relación de FeO, Al₂O₃, Li₂O y MnO se eligió para representar una composición típica de las baterías de iones de litio existentes.

10 Se calentaron los crisoles gradualmente a una tasa de calentamiento de 150 °C/h usando un horno de inducción. Una vez las escorias estuvieron totalmente fundidas, se mantuvieron los crisoles a temperaturas de 1400, 1450 o 1500 °C. Después de 2 h de calentamiento, las escorias fundidas se sacaron de los crisoles y se templaron con agua. La Tabla 1 enumera la composición de las escorias obtenidas en este ejemplo.

15 Tabla 1: Composición de las escorias obtenidas

Escoria	Temp. °C	Composición (%)							Condición
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	MgO	MnO	(CaO + 2*Li ₂ O + 0,4*MnO) /SiO ₂
20 1-1	1450	15,8	3,6	20,5	34,2	1,0	2,5	22,3	2,8
1-2	1450	19,7	1,6	18,7	19,7	2,9	2,3	35,3	2,0
1-3	1400	17,7	0,0	19,6	47,1	1,0	1,9	12,7	3,1
1-4	1400	23,8	0,0	19,8	24,7	19,8	1,1	10,8	2,9
25 1-5	1500	19,2	1,9	16,3	21,1	19,2	0,9	18,2	3,5
1-6	1500	18,6	0,9	8,8	10,6	29,4	1,4	28,4	4,3
1-7	1500	9,2	2,7	11,9	1,8	33,0	3,9	32,7	8,8

30 Las concentraciones de MgO en las escorias anteriores fueron relativamente bajas (del 0,9 % al 3,9 %). Este resultado indica que la disolución del MgO de la pared del crisol se suprimió adecuadamente en las condiciones elegidas.

Los experimentos se realizaron con composiciones de escoria que no tenían Ni, Co ni Cu, ya que la cantidad de estos metales en las escorias finales es típicamente muy baja y, por lo tanto, prácticamente no influye en las propiedades en la escoria.

35 Ejemplo comparativo 2

40 Se midió la disolución del MgO de las paredes de los crisoles con contenido de magnesia, durante el uso de composiciones de escoria diferentes. Se fundieron varios compuestos contenidos en las baterías de iones de litio o sus residuos, respectivamente, sus óxidos, tales como FeO, Al₂O₃ y MnO, junto con CaO y SiO₂ como agentes fundentes en un crisol de 1 l de MgO. El peso total de los óxidos añadidos fue de 1000 g.

45 Se calentaron los crisoles gradualmente a una tasa de calentamiento de 150 °C/h usando un horno de inducción. Una vez las escorias estuvieron totalmente fundidas, se mantuvieron los crisoles a temperaturas de 1400 o 1450 °C durante 2 h. Después de 2 h de calentamiento, las escorias fundidas se sacaron de los crisoles y se templaron con agua. La Tabla 2 enumera la composición de las escorias obtenidas en este ejemplo.

Tabla 2: Composición de las escorias obtenidas

Escoria	Temp. °C	Composición (%)							Condición
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	MgO	MnO	(CaO + 2*Li ₂ O + 0,4*MnO) /SiO ₂
50 2-1	1450	31,0	3,4	20,3	11,5	0,9	11,6	21,3	0,7
2-2	1450	27,1	1,3	16,1	9,3	2,5	13,2	30,4	1,0
55 2-3	1400	32,0	0,0	18,2	32,0	0,0	8,7	9,1	1,1

60 En comparación con las escorias 1-1 a 1-3 utilizadas en el Ejemplo 1, en este caso, el contenido de SiO₂ en las escorias se ajustó para que fuera superior, mientras que el contenido de CaO, Li₂O y/o MnO se ajustó para que fuera menor. Las concentraciones de MgO medidas en las escorias anteriores fueron relativamente altas (del 8,7 % al 13,2 %), lo que indica que se disolvieron cantidades relativamente grandes de MgO de los crisoles en las escorias respectivas.

Como en el Ejemplo 1, las escorias no contenían Ni, Co ni Cu.

65 Explicación de los ejemplos 1 y 2

ES 3 002 748 T3

Las escorias obtenidas en el Ejemplo 1 contenían menos MgO que las escorias obtenidas en el Ejemplo comparativo 2. No se observó ninguna degradación visible del crisol de MgO en las condiciones del Ejemplo 1, mientras que las paredes del crisol se volvieron más delgadas en las condiciones del Ejemplo 2. Las escorias que contenían concentraciones relativamente bajas de SiO₂ y concentraciones combinadas relativamente altas de Li₂O, CaO y/o MnO suprimieron la disolución del MgO, como se demostró en el Ejemplo 1. Más específicamente, la disolución del MgO en la escoria se suprimió de manera eficiente cuando la relación (CaO + 2 Li₂O + 0,4 MnO) / SiO₂ era de 2 o superior.

Ejemplo 3

Se alimentaron 500 kg de baterías recargables de iones de litio agotadas a un horno con un diámetro de 1 m, recién revestido con ladrillos refractarios de cromo-magnesia de 200 mm. Se añadieron 80 kg de caliza y 20 kg de arena junto con las baterías de iones de litio. Se mantuvo una temperatura del baño de 1450-1500 °C, que es adecuada para mantener tanto la escoria como la aleación suficientemente fluidas para un fácil sangrado y manipulación. El calor se suministró mediante la oxidación del Al y el C en las baterías, utilizando la inyección sumergida de O₂. La tasa de inyección se eligió para garantizar condiciones fuertemente reductoras, es decir, un pO₂ de 10⁻⁹. Se añadió gas natural para compensar las pérdidas de calor en el horno. Después de 1 h de calentamiento, la aleación y la escoria producidas se separaron mediante sangría. La Tabla 3 muestra los análisis de las fases de entrada y salida del proceso.

Tabla 3: Fases de entrada y salida del proceso

Entrada	Masa (Kg)	Composición (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Baterías	500	26,3	7,0	12,3	3,5	-	-	5,0	2,0	7,0	15	-
Caliza	80	-	-	-	-	4,8	53,3	-	-	-	11,4	-
Sílice	20	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
Salida												
Aleación	243	54,3	14,1	25,0	5,5	-	-	-	-	1,1	-	-
Escoria 3	189	0,2	0,5	0,6	2,5	12,7	22,8	(25,1)	(11,4)	(22,0)	-	1,2

Durante el procesamiento de las baterías, no se observó ninguna degradación visible de los ladrillos refractarios con contenido de magnesio. La concentración de MgO en la escoria obtenida fue solo del 1,2 %, equivalente a una pérdida de 2,3 kg de MgO de los ladrillos refractarios, lo que se considera bajo. La relación (CaO + 2 Li₂O + 0,4 MnO) / SiO₂ fue de 4,3. Por lo tanto, esta escoria suprimió de forma eficiente el desgaste de las paredes del horno.

Ejemplo comparativo 4

Se alimentaron 500 kg de baterías recargables de iones de litio agotadas a un horno con un diámetro de 1 m, recién revestido con ladrillos refractarios de cromo-magnesia de 200 mm. Se añadieron 50 kg de caliza y 50 kg de arena junto con las baterías de iones de litio. Se mantuvo una temperatura del baño de 1450-1500 °C, que es adecuada para mantener tanto la escoria como la aleación suficientemente fluidas para un fácil sangrado y manipulación. El calor se suministró mediante la oxidación del Al y el C en las baterías, utilizando la inyección sumergida de O₂. La tasa de inyección se eligió para garantizar condiciones fuertemente reductoras, es decir, un pO₂ de 10⁻⁹. Se añadió gas natural para compensar las pérdidas de calor en el horno. Después de 1 h de calentamiento, la aleación y la escoria producidas se separaron mediante sangría. La Tabla 4 muestra los análisis de las fases de entrada y salida del proceso.

Tabla 4: Fases de entrada y salida del proceso

Entrada	Masa (Kg)	Composición (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Baterías	500	26,3	7,0	12,3	3,5	-	-	5,0	2,0	7,0	15	-
Caliza	50	-	-	-	-	4,8	53,3	-	-	-	11,4	-
Sílice	50	-	-	-	-	100		-	-	-	-	-
Salida												
Aleación	241	54,6	14,1	25,2	5,5	-	-	-	-	0,6	-	-
Escoria 4	220	0,1	0,4	0,5	2,1	23,7	12,3	(21,5)	(9,8)	(19,7)	-	9,0

La concentración de MgO en la escoria obtenida fue del 9,0 %, equivalente a una pérdida de 19,8 kg de MgO de los ladrillos refractarios y, por lo tanto, a un desgaste significativo de las paredes del horno. La relación (CaO + 2 Li₂O + 0,4 MnO) / SiO₂ fue de 1,7.

Ejemplo 5

Se alimentaron 500 kg de baterías recargables de iones de litio agotadas a un horno con un diámetro de 1 m, recién revestido con ladrillos refractarios de cromo-magnesita de 200 mm. Se añadieron 50 kg de caliza y 50 kg de arena junto con las baterías de iones de litio. Se mantuvo una temperatura del baño de 1450-1500 °C, que es adecuada para mantener tanto la escoria como la aleación suficientemente fluidas para un fácil sangrado y manipulación. El calor se suministró mediante la oxidación del Al y el C en las baterías, utilizando la inyección sumergida de O₂. La tasa de inyección se eligió para garantizar condiciones fuertemente reductoras, es decir, un pO₂ de 10⁻⁹. Se añadió gas natural para compensar las pérdidas de calor en el horno. Después de 1 h de calentamiento, la aleación y la escoria producidas se separaron mediante sangría. La Tabla 5 muestra los análisis de las fases de entrada y salida del proceso.

Tabla 5: Fases de entrada y salida del proceso

Entrada	Masa (Kg)	Composición (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO
Baterías	500	10,8	11,3	11,5	0,1	-	-	6,0	4,4	9,9	25	-
Caliza	50	-	-	-	-	4,8	53,3	-	-	-	11,4	-
Sílice	50	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
Salida												
Aleación	164	32,8	32,9	33,2	0,4	-	-	-	-	0,8	-	-
Escoria 5	259	0,1	1,2	0,9	0,2	20,1	10,4	(21,9)	(18,2)	(23,7)	-	2,8

La concentración de MgO en la escoria obtenida fue del 2,8 %, equivalente a una pérdida de 7,4 kg de MgO de los ladrillos refractarios. La relación (CaO + 2 Li₂O + 0,4 MnO) / SiO₂ fue de 2,8.

Explicación de los ejemplos 3, 4, 5

En el Ejemplo 3 y el Ejemplo comparativo 4, se alimentaron al horno la misma cantidad y composición de baterías, pero con diferentes relaciones de caliza y arena. La escoria 3 resultante contenía una concentración superior de CaO y una concentración inferior de SiO₂ que la escoria 4.

La relación (CaO + 2 Li₂O + 0,4 MnO) / SiO₂ fue de 4,3 en la escoria 3 y de 1,7 en la escoria 4, respectivamente. Solo se disolvieron 2,3 kg de MgO en la escoria 3, mientras que se disolvió una cantidad significativamente superior de 19,8 kg de MgO en la escoria 4.

En el Ejemplo 5, se alimentaron baterías con una concentración superior de Mn y Li al horno, manteniendo la misma relación de caliza y arena que en el Ejemplo comparativo 4. La escoria 5 resultante contenía una concentración superior de MnO y Li₂O que la escoria 4.

La relación (CaO + 2 Li₂O + 0,4 MnO) / SiO₂ fue de 2,8, mientras que en la escoria 5 se disolvieron 7,4 kg de MgO. Este ejemplo demuestra, por lo tanto, el efecto beneficioso del MnO y el Li₂O combinados, mientras que todas las demás condiciones de reacción se mantienen iguales.

Las escorias que contienen concentraciones inferiores de SiO₂ y concentraciones combinadas superiores de Li₂O, CaO y MnO son más adecuadas para suprimir la disolución del MgO, como se demuestra en los Ejemplos 3 y 5.

Ejemplo 6

Se alimentaron 500 kg de baterías recargables de iones de litio agotadas a un horno con un diámetro de 1 m, recién revestido con ladrillos refractarios de cromo-magnesita de 200 mm. Se añadieron 189 kg de escoria producida en el Ejemplo 3 junto con las baterías de iones de litio. Se mantuvo una temperatura del baño de 1450-1500 °C, que es adecuada para mantener tanto la escoria como la aleación suficientemente fluidas para un fácil sangrado y manipulación. El calor se suministró mediante la oxidación del Al y el C en las baterías, utilizando la inyección sumergida de O₂. La tasa de inyección se eligió para garantizar condiciones fuertemente reductoras, es decir, un pO₂ de 10⁻⁹. Se añadió gas natural para compensar las pérdidas de calor en el horno. Después de 1 h de calentamiento, la aleación y la escoria producidas se separaron mediante sangría. La Tabla 6 muestra los análisis de las fases de entrada y salida del proceso.

Tabla 6: Fases de entrada y salida del proceso

Entrada	Masa (Kg)	Composición (%)										
		Ni	Co	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al (Al ₂ O ₃)	Li (Li ₂ O)	Mn (MnO)	C	MgO

ES 3 002 748 T3

Baterías	500	26,3	7,0	12,3	3,5	-	-	5,0	2,0	7,0	15	-
Formador de escoria	189	0,2	0,5	0,6	2,5	12,7	22,8	(25,1)	(11,4)	(22,0)	-	1,2
Salida												
Aleación	242	54,2	14,1	24,9	5,6	-	-	-	-	1,1	-	-
Escoria 6	308	0,2	0,5	0,7	2,8	7,8	14,0	(30,7)	(14,0)	(26,9)	-	1,2

Durante el procesamiento de las baterías, no se observó ninguna degradación visible de los ladrillos refractarios con contenido de magnesia. La concentración de MgO en la escoria producida fue solo del 1,2 %, equivalente a una pérdida de 1,4 kg de MgO de los ladrillos refractarios, lo que representa una degradación aún menor que en el Ejemplo 3. La relación $(CaO + 2 Li_2O + 0,4 MnO) / SiO_2$ fue de 6,8. Por lo tanto, esta escoria suprimió de forma eficiente el desgaste de la pared del horno fabricada con ladrillos refractarios con contenido de magnesia.

Conclusión general

Las escorias metalúrgicas según la presente invención son adecuadas para recuperar metales valiosos, tales como Ni y Co, de baterías de iones de litio o sus residuos, al tiempo que minimizan la degradación de los ladrillos refractarios del horno con contenido de magnesia.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para recuperar Ni y Co de baterías de iones de litio o sus residuos, que comprende las etapas:
- 5 -proporcionar un horno revestido con ladrillos refractarios con contenido de magnesia;
 -proporcionar una carga que comprende formadores de escoria y baterías de iones de litio o sus residuos; y,
 -fundir la carga en condiciones de reducción, obteniendo de este modo una aleación que contiene la parte mayoritaria del Ni y el Co, y una escoria;
- 10 **caracterizado por que** la escoria tiene una composición porcentual en peso según:
- 10 % < MnO < 40 %;
- 15 $(CaO + 1,5 * Li_2O) / Al_2O_3 > 0,3;$
- $CaO + 0,8 * MnO + 0,8 * Li_2O < 60 \%$;
- 20 $(CaO + 2 * Li_2O + 0,4 * MnO) / SiO_2 \geq 2,0;$
- $Li_2O \geq 1 \%$; y,
- $Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Li_2O + MnO + FeO + MgO > 85 \%$.
- 25 2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el contenido de MnO en la escoria es del 30 % o menos.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el contenido de CaO en la escoria es del 15 % o más, preferiblemente del 20 % o más, y en donde el contenido de CaO en la escoria es del 50 % o menos, preferiblemente del 30 % o menos.
- 30 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el contenido de Al_2O_3 en la escoria es del 50 % o menos, preferiblemente del 40 % o menos.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de Fe en la escoria es del 25 % o menos, preferiblemente del 10 % o menos.
- 35 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la suma de Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Li_2O , MnO, FeO y MgO es del 90 % o más, preferiblemente del 95 % o más.
- 40 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde $(CaO + 2 * Li_2O + 0,4 * MnO) / (SiO_2 + 0,2 * Al_2O_3)$ es > 1,5.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la etapa de fusión de la carga se realiza a una temperatura de al menos 1400 °C y como máximo 300 °C por encima del punto de liquidus en la escoria, preferiblemente como máximo 100 °C por encima del punto de liquidus de la escoria, evitando de este modo el sobrecalentamiento.
- 45 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo la etapa de fusión las etapas siguientes:
- 50 -muestrear la escoria;
 -enfriar la muestra de escoria y evaluar su color; y,
 -en caso de que la muestra de escoria sea verde, terminar la etapa de fusión; o bien,
 -en caso de que la muestra de escoria no sea verde, continuar con la etapa de fusión después de
- 55 ajustar el nivel de pO_2 para alcanzar condiciones de mayor reducción.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el nivel de pO_2 se ajusta a $10^{-7} > pO_2 > 10^{-12}$, preferiblemente a $pO_2 < 10^{-8}$, más preferido a $pO_2 < 10^{-8,5}$ y más preferido a $pO_2 < 10^{-9}$.
- 60 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde el color de la escoria es verde según la norma STM D1535-14.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el horno es un horno eléctrico.
- 65 13. Escoria metalúrgica que contiene Li que tiene una composición porcentual en peso según:

ES 3 002 748 T3

$$10 \% < \text{MnO} < 40 \%;$$

$$(\text{CaO} + 1,5*\text{Li}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 0,3;$$

5

$$\text{CaO} + 0,8*\text{MnO} + 0,8*\text{Li}_2\text{O} < 60 \%;$$

$$(\text{CaO} + 2*\text{Li}_2\text{O} + 0,4*\text{MnO}) / \text{SiO}_2 \geq 2,0;$$

10

$$\text{Li}_2\text{O} \geq 1 \%; \text{ y,}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{MgO} > 85 \%.$$

14. Escoria metalúrgica que contiene Li según la reivindicación 13, en donde dicha escoria tiene un color verde según la norma ASTM D1535-14.

15

15. Escoria metalúrgica que contiene Li según las reivindicaciones 13 o 14, en donde el contenido de MnO en la escoria es del 30 % o menos.

20

16. Escoria metalúrgica que contiene Li según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde el contenido de CaO en la escoria es del 15 % o más, preferiblemente del 20 % o más, y en donde el contenido de CaO en la escoria es del 50 % o menos, preferiblemente del 30 % o menos.

25

17. Escoria metalúrgica que contiene Li según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en donde el contenido de Al_2O_3 en la escoria es del 50 % o menos, preferiblemente del 40 % o menos.

30

18. Escoria metalúrgica que contiene Li según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en donde el contenido de Fe en la escoria es del 25 % o menos, preferiblemente del 10 % o menos.

35

19. Uso de la escoria metalúrgica que contiene Li según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 como formador de escoria en un proceso de reciclado pirometalúrgico.

40

20. Uso de la escoria metalúrgica que contiene Li según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 como formador de escoria en el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, sustituyendo de este modo parcial o totalmente a los formadores de escoria en la etapa de proporcionar una carga que comprende formadores de escoria.

45

50

55

60

65

70

75