



ESPAÑA



C02F 1/20

(2013.01)

A2

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Se divulgan un método de recuperación y un sistema de recuperación para un licor madre de precursor ternario. El método de recuperación de un licor madre de precursor ternario proporcionado en la presente invención comprende las siguientes etapas: S1, hacer reaccionar iones de sulfuro con un licor madre de precursor ternario y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido; S2, hacer reaccionar un oxidante con los componentes de fase líquida obtenidos en la etapa S1 y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido; S3, tratar, con cal viva, los componentes de fase líquida obtenidos en la etapa S2 y recoger el gas obtenido; S4, realizar, con dióxido de azufre, un tratamiento de aireación en una mezcla residual de la etapa S3 y, a continuación, realizar la separación sólido-líquido; y S5, realizar un tratamiento de cristalización en los componentes de fase líquida obtenidos en la etapa S4. Según el método de recuperación de un licor madre de precursor ternario de la presente invención, los solutos del licor madre de precursor ternario pueden convertirse en productos con elevados beneficios económicos; mientras tanto, el licor madre de precursor ternario tratado tiene pocas impurezas y se consiguen elevados beneficios de protección medioambiental. La presente invención proporciona además un sistema de recuperación para aplicar el método de recuperación.

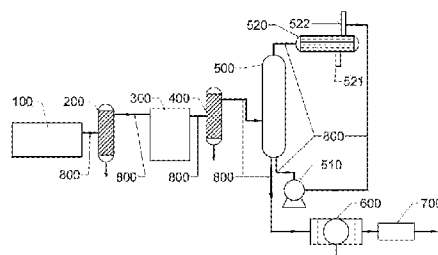


FIGURA 1

## DESCRIPCIÓN

Método y sistema de recuperación de licor madre de precursor ternario

### 5 Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico del tratamiento de aguas residuales, y se refiere específicamente a un método de recuperación y a un sistema de recuperación de licor madre de precursor ternario.

10

### Antecedentes

En los últimos años, el rápido desarrollo de la comercialización de vehículos eléctricos ha provocado un rápido crecimiento de la demanda de baterías eléctricas en el mercado. Las baterías eléctricas de litio con materiales de electrodos positivos ternarios están ocupando gradualmente una posición importante en la industria de las baterías eléctricas debido a su gran capacidad, alta densidad energética, buena estabilidad de ciclo y coste moderado.

15

En la actualidad, los materiales de electrodos positivos ternarios industriales se preparan generalmente por calcinación de hidróxidos de Ni, Co y Mn ( $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ ) como precursores con litio. El proceso principal para preparar precursores de materiales ternarios es la coprecipitación, es decir, añadir una solución de sal metálica (normalmente sulfato) que contenga  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , una solución de NaOH (como agente precipitante) y agua amoniacal (como agente complejante, y el  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es la forma principal en el agua amoniacal) en paralelo y coprecipitar para producir un precursor de hidróxido ternario esférico. Este proceso puede controlar fácilmente el tamaño de las partículas, la superficie específica, la morfología y la densidad de toma del precursor, pero generará una gran cantidad de agua residual (licor madre del precursor ternario). Por cada tonelada de precursor producida, se generan de 9 a 20 metros cúbicos de licor madre de precursor ternario (experiencia de la industria). El aumento de la capacidad de producción se traduce en una enorme cantidad de licor madre de precursor ternario generado, que es necesario reciclar y utilizar diseñando un método.

25

30

Según el análisis anterior, debido a la solubilidad limitada del producto, una cierta cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y NaOH permanecerá sin duda en el licor madre del precursor ternario, y también una gran cantidad de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En presencia de  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , los iones

35

metálicos pueden existir libremente o formar iones metálicos complejos con el amoníaco. Además, habrá una cierta cantidad de sólidos (precursores con partículas de pequeño tamaño que no se separan, equivalentes a partículas coloidales y que representan alrededor del 1~5% del peso total). Por lo tanto, el licor madre de precursor ternario tiene las características de

5 alto contenido en metales pesados, alta concentración de nitrógeno amoniacal (la suma de agua amoniacal e iones de amonio), alto contenido en sal y alta alcalinidad. Los metales pesados y el amoníaco contenidos en el licor madre del precursor ternario tienen un alto beneficio económico, y su vertido directo causará pérdidas económicas. Además, los componentes complejos como los iones de metales pesados y los álcalis tienen un gran

10 impacto en el medio ambiente circundante, y el vertido directo también plantea riesgos medioambientales.

En la técnica relacionada, el tratamiento del licor madre de precursor ternario suele comprender su envío a una torre de eliminación de amoníaco para realizar la eliminación de

15 amoníaco, recuperando el agua de amoníaco que contiene, eliminando después metales pesados como Ni, Co y Mn mediante sedimentación, y filtrando y recuperando los metales pesados, y finalmente, enviándolo al sistema MVR (recompresión mecánica de vapor), evaporando y concentrando para recuperar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (que suele contener agua cristalina) para preparar agua pura para su reutilización. Aunque este proceso permite la recuperación y

20 utilización integral de las aguas residuales de licor madre y tiene beneficios medioambientales, la eliminación de amoníaco por separación necesita consumir mucho vapor, y el contenido de amoníaco en el efluente es de unos 10 mg/L y el contenido de iones de metales pesados es de unos 3 mg/L, por lo que el vertido directo plantea riesgos medioambientales. Además, la preparación de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por evaporación y concentración con MVR tiene un alto consumo de

25 energía, y el sulfato de sodio preparado tiene un bajo valor económico en el mercado, con un precio de mercado de unos 500 yuanes/tonelada. Debido a la mala situación económica general, la mayoría de los fabricantes optan por verterla y pagar un determinado canon por el tratamiento del agua.

30 En resumen, el método de recuperación existente no trata completamente el licor madre del precursor ternario, y el beneficio económico es pobre.

#### Breve Descripción de la Invención

35 La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados anteriormente existentes en el arte previo. Por esta razón, la presente

divulgación propone un método para recuperar el licor madre de precursor ternario, que puede convertir el soluto en el licor madre de precursor ternario en un producto con un alto beneficio económico, y mientras tanto, el licor madre de precursor ternario tratado contiene pocas impurezas y tiene un alto beneficio medioambiental.

5

La presente divulgación también proporciona un sistema de recuperación para aplicar el método anterior.

Según un aspecto de la presente divulgación, se propone un método para recuperar licor madre de precursor ternario, que comprende las etapas de:

10

S1. hacer reaccionar el licor madre de precursor ternario con iones de azufre ( $S^{2-}$ ) y realizar una separación sólido-líquido para obtener un componente en fase líquida;

15

S2. hacer reaccionar el componente en fase líquida obtenido en la etapa S1 con un oxidante y realizar la separación sólido-líquido para obtener un componente en fase líquida;

S3. tratar el componente en fase líquida obtenido en la etapa S2 con cal viva ( $CaO$ ) y recoger el gas;

20

S4. someter una mezcla restante en la etapa S3 a aireación con dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y realizar una separación sólido-líquido para obtener un componente en fase líquida; y

S5. realizar un tratamiento de cristalización en el componente en fase líquida obtenido en la etapa S4.

25

El mecanismo del método de recuperación se explica como sigue:

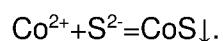
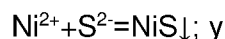
Paso S1: El licor madre del precursor ternario contiene una cierta cantidad de  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $NaOH$  y sólidos (precursores con partículas de pequeño tamaño que no se separan, que pueden considerarse partículas coloidales) y una mayor cantidad de  $NH_3 \cdot H_2O$  y  $Na_2SO_4$ . Debido a la complejación de una gran cantidad de  $NH_3$ , incluso en condiciones de pH más elevado, el  $Ni^{2+}$  y el  $Co^{2+}$  no precipitarán, sino que existirán en forma de iones metálicos complejos y algunos  $Ni(OH)_2$  y  $Co(OH)_2$  en suspensión con un tamaño de partícula pequeño;

35

El  $NiS$  y el  $CoS$  tienen productos de solubilidad más pequeños y son más fáciles de precipitar

que el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y el  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Por lo tanto, en la presente divulgación, la reacción del licor madre de precursor ternario con iones de azufre ( $\text{S}^{2-}$ ) generará la precipitación de  $\text{NiS}$  y  $\text{CoS}$ , que se separarán del sistema de fase líquida durante la separación sólido-líquido. Las reacciones específicas que se producen incluyen:

5



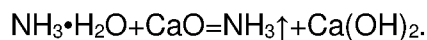
10 Además, el licor madre del precursor ternario tiene en suspensión hidróxidos metálicos de pequeño tamaño de partícula, lo que equivale a un sistema coloidal. Por lo tanto, los iones de azufre introducidos externamente también destruirán la estabilidad del sistema coloidal original y provocarán la coagulación de las partículas coloidales que contiene.

15 Es decir, añadiendo sólo una pequeña cantidad de iones sulfuro, la mayoría de los elementos metálicos pueden separarse del sistema del licor madre de precursor ternario.

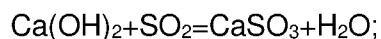
Paso S2: Dado que la constante de equilibrio de precipitación del  $\text{MnS}$  es mayor que la del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , el manganeso no se precipitará en forma de  $\text{MnS}$  en el paso S1. Por lo tanto, el  
 20 componente de fase líquida obtenido en el paso S1 contiene  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  con un tamaño de partícula pequeño, y  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sin reaccionar en el paso S1. Tras el tratamiento con el oxidante, el manganeso en  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  de pequeño tamaño de partícula se convertirá de valencia +2 a valencia +4, formando la precipitación de  $\text{MnO}_2$ , que se separará del sistema de fase líquida en forma de fase sólida, y el  $\text{S}^{2-}$  residual también se  
 25 oxidará a  $\text{SO}_4^{2-}$ , bajo la acción del oxidante.

Paso S3: El componente en fase líquida obtenido en la etapa S2 contiene una gran cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$ . El amoníaco es fácilmente soluble en agua para formar  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , por lo que la extracción de amoníaco por separación utilizada habitualmente tiene un elevado consumo  
 30 de energía y un efecto de tratamiento limitado. En la presente divulgación, se utiliza  $\text{CaO}$  para tratar el componente en fase líquida obtenido en la etapa S2. La reacción del  $\text{CaO}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  libera una gran cantidad de calor y genera una sustancia alcalina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en la que el calor puede promover la descomposición del  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para generar  $\text{NH}_3$  que puede escapar del sistema en fase líquida, y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  puede inhibir la combinación de  $\text{NH}_3$  y agua para formar  
 35  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (inhibir la reacción inversa). En este paso, el  $\text{NH}_3$  (que puede contener cierta cantidad de vapor de agua) se separa del sistema en fase líquida en forma de gas. Las reacciones que

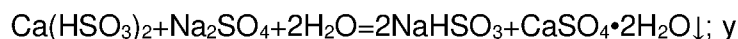
se producen incluyen:



- 5 Paso S4: La mezcla obtenida en el paso S3 incluye una gran cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  generado en la reacción del paso S3, y también incluye precipitado de sulfato de calcio formado por la combinación de iones de calcio e iones de sulfato, lo que dificulta la separación de las sustancias. En el paso S4, tratar la mezcla obtenida en el paso S3 con  $\text{SO}_2$  puede convertir el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (precipitación de yeso) y generar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al mismo tiempo, lo que también hace que la reacción sea más completa. Las reacciones que se producen incluyen:



- 15  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_3 = \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2;$



- 20 Paso S5: El componente en fase líquida obtenido en la etapa S4 contiene una gran cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Tras el tratamiento de cristalización, se obtienen el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sólido (que puede contener cierta cantidad de agua de cristalización según las condiciones de cristalización) y el licor madre del precursor ternario tratado.

- 25 Según una modalidad preferida de la presente divulgación, tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

- 30 (1) En el método de tratamiento convencional, los productos adicionales obtenidos del licor madre de precursor ternario incluyen principalmente  $\text{NH}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y el precio del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es de unos 500 yuanes/tonelada;

- 35 En la presente divulgación, además de  $\text{NH}_3$ , los productos también incluyen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , y el precio de mercado del  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  es superior a 4000 yuanes/tonelada, lo que supone un mayor beneficio económico en comparación con el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  producido mediante tecnología convencional.

(2) En la presente divulgación, el componente en fase líquida obtenido en el paso S2 se trata con CaO para obtener NH<sub>3</sub>, lo que omite la aplicación de vapor y tiene un funcionamiento más sencillo y un menor consumo de energía en comparación con el método convencional de extracción de amoníaco por separación.

(3) En la presente divulgación, mediante la cooperación entre las etapas y las materias primas, el contenido de nitrógeno amoniacal en el licor madre de precursor ternario tratado es  $\leq 8$  mg/L, y la suma del contenido de iones de metales pesados (Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>)  $\leq 2,5$  mg/L. En comparación con el método de tratamiento convencional, las impurezas del agua obtenida se reducen en gran medida, lo que supone un importante beneficio medioambiental;

Además, en los productos adicionales obtenidos por la presente divulgación, el NiS, el CoS y el MnO<sub>2</sub> pueden utilizarse para la preparación de materiales de electrodos positivos, catalizadores y otros materiales para baterías de litio (o necesitan ser convertidos antes de su uso); el NH<sub>3</sub> puede reutilizarse para la preparación de precursor ternario. El Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> puede utilizarse ampliamente en industrias como la textil, la de impresión y tefido, la de fabricación de cuero y la de fabricación de papel, y el CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O preparado puede utilizarse ampliamente en materiales de construcción, materias primas de cemento, caucho, plásticos, fertilizantes, pesticidas, pinturas, textiles, alimentación, medicina, fabricación de papel, productos químicos de uso diario, artes y artesanías, industrias culturales y educativas y similares. En una palabra, los subproductos recuperados tienen un alto valor práctico, por lo que el método de recuperación proporcionado por la presente divulgación tiene una gran economía y viabilidad.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la composición del licor madre de precursor ternario comprende 6-8 g/L de nitrógeno amoniacal, Ni, Co y Mn con una cantidad total de <500 mg/L, y 100-120 g/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH>12.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la relación entre la cantidad de sustancia de los iones de azufre y el volumen del licor madre del precursor ternario es de 0,035~0,11 mol/m<sup>3</sup>.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la fuente de S<sup>2-</sup> incluye al menos uno de sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) y sulfuro de potasio.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la fuente de  $S^{2-}$  incluye sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ).

5 En el caso de que la fuente de  $S^{2-}$  sea el sulfuro sódico ( $Na_2S$ ), la pureza del sulfito sódico obtenido en el paso S5 es mayor, y pueden evitarse las impurezas introducidas por otras fuentes de  $S^{2-}$ .

10 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el caso de que la fuente de  $S^{2-}$  sea  $Na_2S$ , una relación entre la masa de  $Na_2S$  y el volumen del licor madre de precursor ternario es de 5~15 g/m<sup>3</sup>.

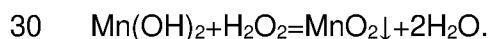
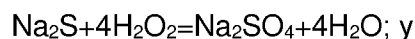
En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el método para la separación sólido-líquido incluye al menos uno de asentamiento y filtración.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la relación entre la cantidad de sustancia del oxidante y el volumen del componente en fase líquida obtenido en el paso S1 es de 2~3 mol/m<sup>3</sup>.

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, el oxidante incluye al menos uno de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y peróxido de sodio.

En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, en el paso S2, el oxidante incluye peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el caso de que el oxidante sea  $H_2O_2$  y el  $S^{2-}$  se derive del  $Na_2S$ , las reacciones que se producen en el paso S2 incluyen:



En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, el método para la separación sólido-líquido incluye al menos uno de asentamiento y filtración.

35 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, en el caso de que el método para la separación sólido-líquido incluya la sedimentación, el tiempo de sedimentación

requerido es de 30~60 min.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, una relación entre la masa de CaO y el volumen del componente de fase líquida obtenido en el paso S2 es de 40~55 g/L.

5

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S3, la recogida del gas comprende soplar gas a un sistema mixto obtenido tras tratar con CaO y recoger el gas soplado por condensación.

10 En algunas realizaciones de la presente divulgación, el gas soplado comprende aire.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el caudal del aire es de 60~120 L/min.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, el soplado de gas al sistema mixto obtenido tras el tratamiento con CaO se lleva a cabo durante 3~6 h.

El soplado de gas al sistema mixto obtenido tras el tratamiento con CaO puede expulsar a tiempo del sistema el  $\text{NH}_3$  producido, suprimir al máximo la reacción del  $\text{NH}_3$  con el agua y mejorar la tasa de recuperación del  $\text{NH}_3$ .

20

El sulfato de sodio contenido en el componente en fase líquida obtenido en el paso S2 también inhibirá en cierta medida la generación de  $\text{NH}_3$  (la reacción del sulfato de sodio y el calcio genera sulfato de calcio ligeramente soluble, que dificulta el progreso de la reacción), y el gas de soplado puede promover el contacto entre la cal viva y el componente en fase líquida, lo que debilita en cierta medida la influencia del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

25

Soplar gas al sistema mixto obtenido tras el tratamiento con CaO también puede aumentar el contacto entre el CaO y el componente en fase líquida obtenido en el paso S2 y promover la generación de  $\text{NH}_3$ .

30

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la condensación tiene lugar en un condensador.

35 En el paso S3, el gas obtenido por condensación es principalmente  $\text{NH}_3$ , que puede reciclarse para preparar nuevos precursores ternarios, y el gas que no llega a condensarse es principalmente el aire introducido por el gas de soplado y puede descargarse directamente

del sistema, o puede reciclarse para soplar gas al sistema mixto obtenido tras el tratamiento con CaO, a fin de lograr el propósito de ahorrar costes.

5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, el caudal de la aireación es de 60~120 L/min.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el pH de la mezcla obtenida tras la aireación es de 6~7.

10 Cuando el pH de la mezcla obtenida tras la aireación es de 6~7, se detiene la aireación.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, después de que el SO<sub>2</sub> sin reaccionar escape del sistema de reacción, puede recogerse de nuevo para la aireación, con el fin de ahorrar costes.

15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S4, el método para la separación sólido-líquido incluye la filtración; preferentemente, la filtración incluye al menos una de las siguientes: filtración atmosférica y filtración a presión.

20 Antes de la separación sólido-líquido en el paso S3, el sistema contiene lechada de cal (Ca(OH)<sub>2</sub> ligeramente soluble como componente principal) y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y es difícil procesar directamente la mezcla de ambos. Por lo tanto, se añade el paso S4, en el que ambos se convierten en Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> soluble en agua y CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O insoluble en agua. Por un lado, facilita la separación sólido-líquido de cada componente y, por otro, los productos obtenidos tienen  
25 mayor valor económico, lo que mejora la economía del método de recuperación.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S5, el tratamiento de cristalización incluye la concentración evaporativa, la cristalización por enfriamiento, la separación sólido-líquido y el secado en fase sólida, que se realizan sucesivamente.

30 En el paso S5, el agua evaporada por concentración evaporativa y secado en fase sólida y el líquido claro producido por separación sólido-líquido son el licor madre de precursor ternario tras el tratamiento por el método de recuperación.

35 Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un sistema de recuperación de licor madre de precursor ternario para aplicar el método de recuperación.

El sistema de recuperación comprende un tanque de licor madre, un primer filtro, un tanque de decantación, un segundo filtro, una torre de eliminación de amoníaco, un filtro prensa y un sistema de cristalización conectados en secuencia a través de una tubería.

5

Según una modalidad preferida de la presente divulgación, el sistema de recuperación tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

Mediante la configuración del sistema de recuperación, la presente divulgación puede utilizar  
10 plenamente las materias primas y recuperar los subproductos, con buenos beneficios económicos y medioambientales.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, se conecta un soplador de chorro a la torre de eliminación de amoníaco.

15

En algunas realizaciones de la presente divulgación, un condensador está conectado a la torre de eliminación de amoníaco.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el condensador está provisto de un  
20 orificio de escape y un orificio de descarga de líquido.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el condensador y el soplador de chorro están conectados a través de la tubería.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, cuando el método de recuperación se implementa con el sistema de recuperación, el método de recuperación comprende los pasos de:

30 S1. Adición de  $S^{2-}$  en el tanque de licor madre que almacena el licor madre del precursor ternario para la reacción de precipitación;

Transferir la mezcla obtenida al primer filtro a través de la tubería para su pretratamiento por filtración con el fin de obtener una torta de filtración (NiS y CoS) y el componente en fase líquida obtenido en la etapa S1;

35

S2. Transferir el componente de fase líquida obtenido en el paso S1 al tanque de

sedimentación a través de la tubería, añadir el oxidante al tanque de sedimentación, sedimentar después de la reacción y transferir la mezcla obtenida en este paso al segundo filtro a través de la tubería para su filtración con el fin de obtener el residuo del filtro ( $\text{MnO}_2$ ) y el componente de fase líquida obtenido en el paso S2;

5

S3. Enviar el componente en fase líquida obtenido en el paso S2 a la torre de eliminación de amoníaco a través de la tubería, y añadir  $\text{CaO}$  a la torre de eliminación de amoníaco para generar  $\text{NH}_3$ ;

- 10 Poniendo en marcha el soplador de chorro para soplar aire hacia la torre de eliminación de amoníaco, en la que el  $\text{NH}_3$  generado escapa de la torre de eliminación de amoníaco junto con el aire y se transfiere al condensador, haciendo funcionar el condensador para condensar el  $\text{NH}_3$  en un líquido (agua de amoníaco  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que se recupera por el puerto de descarga de líquido, y soplando el aire a lo largo de la tubería a través del soplador de chorro continuo
- 15 hacia la torre de eliminación de amoníaco hasta que finaliza el soplado, expulsando el aire del sistema a través del puerto de escape.

- S4. A través del soplador de chorro, someter el componente en fase líquida obtenido en la etapa S3 a aireación con  $\text{SO}_2$ , en la que la trayectoria del flujo de  $\text{SO}_4$  es la circulación del
- 20 soplador de chorro, la torre de eliminación de amoníaco, el condensador y la torre de eliminación de amoníaco, durante la cual el condensador no funciona; detener la aireación cuando el valor de pH en la torre de eliminación de amoníaco es de 6-7, y recuperar el  $\text{SO}_4$  restante por la lumbrera de escape.

- 25 A continuación, transfiera la mezcla en la torre de eliminación de amoníaco al filtro prensa a través de la tubería para la separación sólido-líquido con el fin de obtener una torta de filtración (yeso) y el componente de fase líquida obtenido en el paso S4;

- S5. Transferir el componente en fase líquida obtenido en la etapa S4 al sistema de
- 30 cristalización a través de la tubería para su cristalización con el fin de obtener  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y el licor madre de precursor ternario tratado.

Breve descripción de los dibujos

- 35 La presente divulgación se describe adicionalmente a continuación en conjunto con los dibujos y realizaciones, en donde:

La FIGURA 1 es un diagrama estructural esquemático de un sistema de recuperación utilizado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

5 Los números de referencia de los dibujos son los siguientes:

100, tanque de licor madre; 200, primer filtro; 300, tanque de decantación; 400, segundo filtro; 500, torre de eliminación de amoníaco; 510, soplador de chorro; 520, condensador; 521, puerto de descarga de líquido; 522, puerto de escape; 600, filtro prensa; 700, sistema de  
10 cristalización; y 800, tubería.

#### Descripción Detallada

En adelante, el concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por la presente divulgación se describirán clara y completamente junto con las realizaciones, a fin  
15 de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente divulgación. Es evidente que las realizaciones descritas son sólo una parte de las realizaciones de la presente divulgación, y no todas. Todas las demás realizaciones obtenidas por personas expertas en la técnica basadas en las realizaciones de la presente divulgación  
20 sin ningún trabajo creativo están comprendidas en el alcance de la presente divulgación.

En la descripción de la presente divulgación, el significado de varios significa uno o más y el significado de múltiples significa dos o más. Mayor que, menor que, superior, etc. se entienden sin incluir este número, mientras que por encima, por debajo, dentro de, etc. se entienden  
25 incluyendo este número. Si hay descripciones sobre la primera y la segunda, es sólo a efectos de distinguir las características técnicas, y no puede entenderse que indiquen o impliquen una importancia relativa, o que indiquen implícitamente el número de las características técnicas indicadas o el orden de las características técnicas indicadas.

30 En la descripción de la presente divulgación, a menos que se defina claramente lo contrario, palabras como ajuste, instalación y conexión deben entenderse en un sentido amplio, y los expertos en la materia pueden determinar razonablemente los significados específicos de las palabras mencionadas en la presente divulgación en combinación con el contenido específico de la solución técnica.

35 A menos que se especifique lo contrario, el licor madre de precursor ternario utilizado en la

presente divulgación comprende 8 g/L de nitrógeno amoniacal, Ni, Co y Mn con una cantidad total de unos 38 mg/L, y unos 120 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , con un pH de 12,3.

### Ejemplo 1

5

En este ejemplo, se recuperó un licor madre de precursor ternario con un sistema de recuperación como el que se muestra en la FIGURA 1 mediante el siguiente proceso específico:

10 S1. El licor madre del precursor ternario se recogió en el tanque de licor madre 100, y se añadió  $\text{Na}_2\text{S}$  al tanque de licor madre 100 para su asentamiento. La relación entre la masa de  $\text{Na}_2\text{S}$  y el volumen del licor madre del precursor ternario fue de  $5\text{g/m}^3$ .

15 Tras la decantación, la mezcla del tanque de licor madre 100 se transfirió al primer filtro 200 a través de la tubería 800 para su filtración, y se obtuvo una torta de filtración con NiS y CoS como componentes principales, así como el filtrado. A continuación, la torta de filtración se descargó del primer filtro 200 (indicado por la flecha hacia abajo del primer filtro 200 en la FIGURA 1).

20 El filtrado obtenido en este paso contenía 8 g/L de nitrógeno amoniacal, Ni, Co y Mn con una cantidad total de unos 10 mg/L, y unos 120 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , con un pH de 12,4.

25 S2. El filtrado obtenido en el paso S1 se transfirió al tanque de sedimentación 300 a través de la tubería 800, y se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  al tanque de sedimentación 300 en una proporción de  $2\text{mol/m}^3$  de filtrado para sedimentar durante 30 min.

30 La mezcla del tanque de sedimentación 300 entró en el segundo filtro 400 a través de la tubería 800. Tras la separación sólido-líquido, se obtuvieron un residuo filtrado con  $\text{MnO}_2$  como componente principal y filtrado. A continuación, el residuo filtrado se descargó del segundo filtro 400 (indicado por la flecha hacia abajo del segundo filtro 400 en la FIGURA 1).

El filtrado obtenido en este paso contenía unos 8 g/L de nitrógeno amoniacal, unos 0,3 mg/L de Ni, unos 0,3 mg/L de Co, unos 0,1 mg/L de Mn, y unos 122 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

35 S3. El filtrado obtenido en el paso S2 se envió a la torre 500 de eliminación de amoníaco, y se añadió CaO a la torre 500 de eliminación de amoníaco. La relación entre la masa de CaO

y el volumen del filtrado fue de 40 g/L.

A continuación, se puso en marcha el soplador de chorro 510 para soplar aire en la torre de eliminación de amoníaco 500 a un caudal de aire de 60 L/min durante 6 h, durante las cuales una mezcla del  $\text{NH}_3$  generado y el aire entró en el condensador 520 (temperatura establecida -15°C) desde la parte superior de la torre de eliminación de amoníaco 500. El agua de amoníaco condensada por el condensador 520 (con el soplado, una parte del vapor de agua saldría al descargar el amoníaco, y el propio amoníaco también se combinó con una cierta cantidad de agua; por lo tanto, tras la condensación, se generó agua de amoníaco en lugar de amoníaco líquido) se descargó de él a través del puerto de descarga de líquido 521, y el gas que no se condensó (aire) se sopló continuamente en la torre de extracción de amoníaco 500 por el soplador 510 a lo largo de la tubería 800 para su circulación continua. El gas que no se condensó (aire) tras el final de la circulación se expulsó del condensador 520 a través del orificio de escape 522.

En el agua amoniacal recuperada en este paso, la concentración másica de amoníaco era del 18,2%.

En el componente de fase líquida residual de la torre 500 de eliminación de amoníaco, el nitrógeno amoniacal era de 8 mg/L, y la tasa de recuperación de amoníaco era superior al 99% (1 - contenido de nitrógeno amoniacal en el componente de fase líquida obtenido en este paso / contenido de nitrógeno amoniacal en el licor madre del precursor ternario).

S4. A través del soplador 510, se sopló  $\text{SO}_2$  gaseoso en la mezcla obtenida en la torre 500 de eliminación de amoníaco en el paso S3 a un caudal de 60 L/min. Cuando el pH en la torre 500 de eliminación de amoníaco fue de 6~7, se detuvo el soplado de  $\text{SO}_2$ . Durante el periodo, el  $\text{SO}_2$  sin reaccionar entró en el soplante 510 a través del condensador 520 por la parte superior de la torre de eliminación de amoníaco 500, y fue soplado de nuevo a la torre de eliminación de amoníaco 500 por el soplante 510 para que siguiera circulando. Una vez finalizada la circulación, el  $\text{SO}_2$  restante se recuperó por el orificio de escape 522.

Tras la aireación con  $\text{SO}_2$ , la mezcla en la torre de eliminación de amoníaco 500 se transfirió al filtro prensa 600 a través de la tubería 800 para su filtración, y se obtuvieron una torta de filtración de yeso (descargada del filtro prensa 600, indicada por la flecha hacia abajo del filtro prensa 600 en la FIGURA 1) y el filtrado.

En esta etapa, el yeso comprendía, por contenido porcentual en masa, un 18,8% de Ca, un 49,3% de  $\text{SO}_4^{2-}$ , un 1,3% de Na, un 1,9% de  $\text{SO}_3^{2-}$ , y un 28,7% de agua y otras impurezas (sin secar).

- 5 S5. El filtrado obtenido en el paso S4 se transfirió al sistema de cristalización 700 a través de la tubería 800 y se sometió a concentración evaporativa, cristalización por enfriamiento y secado en secuencia, obteniéndose el producto  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (la trayectoria de descarga se muestra en la flecha derecha del sistema de cristalización 700 de la FIGURA 1).
- 10 El producto sulfito sódico obtenido en este paso comprendía, por contenido porcentual en masa, un 95,7% de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , un 0,7% de Ca y un 3,3% de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En este ejemplo, los componentes del filtrado y de la torta de filtración obtenidos en cada paso y los resultados, como la tasa de recuperación de nitrógeno amoniacal, se resumen en las

15 tablas 1 a 3.

## Ejemplo 2

En este ejemplo, se recuperó un licor madre de precursor ternario. Difiere del ejemplo 1

20 específicamente en los siguientes aspectos:

- 1) En el paso S1, la relación entre la masa de  $\text{Na}_2\text{S}$  y el volumen del licor madre del precursor ternario fue de  $10\text{g}/\text{m}^3$ ;
- 25 2) En el paso S2, la relación entre la cantidad de sustancia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el volumen del filtrado fue de  $2,5\text{mol}/\text{m}^3$ ;
- 3) En el paso S3, la relación entre la masa de CaO y el volumen del filtrado fue de  $50\text{ g}/\text{L}$ ;
- 30 4) En el paso S3, se sopló aire a un caudal de  $90\text{ L}/\text{min}$  durante 5 h;
- 5) En el paso S4, el caudal de  $\text{SO}_2$  fue de  $90\text{ L}/\text{min}$ ;
- (6) Los componentes del filtrado y del residuo de filtrado obtenidos en cada paso y la tasa de
- 35 recuperación del nitrógeno amoniacal fueron diferentes. Los resultados específicos se resumen en las tablas 1-3.

**Ejemplo 3**

En este ejemplo, se recuperó un licor madre de precursor ternario. Difiere del ejemplo 1  
5 específicamente en los siguientes aspectos:

1) En el paso S1, la relación entre la masa de  $\text{Na}_2\text{S}$  y el volumen del licor madre del precursor ternario fue de  $15\text{g/m}^3$ ;

10 2) En el paso S2, la relación entre la cantidad de sustancia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el volumen del filtrado fue de  $3\text{mol/m}^3$ ;

3) En el paso S3, la relación entre la masa de  $\text{CaO}$  y el volumen del filtrado fue de  $55\text{ g/L}$ ;

15 4) En el paso S3, se sopló aire a un caudal de  $120\text{ L/min}$  durante  $3\text{ h}$ ;

5) En el paso S4, el caudal de  $\text{SO}_2$  fue de  $120\text{ L/min}$ ;

(6) Los componentes del filtrado y del residuo de filtrado obtenidos en cada paso y la tasa de  
20 recuperación del nitrógeno amoniacal fueron diferentes. Los resultados específicos se resumen en las tablas 1-3. Los resultados de los Ejemplos 1~3 ilustran que, combinado con el sistema de recuperación proporcionado por la presente divulgación, el método de recuperación proporcionado por la presente divulgación puede recuperar totalmente elementos de metales pesados y nitrógeno amoniacal en el licor madre de precursores ternario. Tras la recuperación, el contenido de iones de metales pesados en la fase acuosa  
25 era  $\leq 0,5\text{ mg/L}$ , y el contenido de nitrógeno amoniacal era  $\leq 8\text{ mg/L}$ .

Para facilitar la comparación, la recuperación de nitrógeno amoniacal en los Ejemplos 1~3 se resume en la Tabla 1.

30 Tabla 1 Concentración en masa y tasa de recuperación del amoníaco recuperado en los Ejemplos 1~3

|                                               | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|-----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Concentración másica de amoníaco recuperado % | 18.2      | 19.6      | 20.3      |
| Tasa de recuperación de amoníaco %            | 99.0      | 99.1      | 99.2      |

El contenido porcentual en masa de amoníaco en el agua amoniacal concentrada disponible en el mercado es  $\geq 15\text{wt } \%$  (aproximadamente  $7,4 \text{ mol/L}$ ). La concentración del agua amoniacal recuperada por la presente divulgación es de  $18,2\sim 20,3\%$  ( $9\sim 10,01 \text{ mol/L}$ ). La concentración del agua amoniacal utilizada para preparar el precursor ternario suele ser de  $2\sim 10 \text{ mol/L}$ . Es decir, el agua de amoníaco concentrada recuperada por la presente divulgación puede utilizarse para preparar precursor ternario directamente o tras dilución, lo que realiza la utilización repetida de agua de amoníaco y tiene un alto beneficio económico.

La presente divulgación también resume los componentes del yeso obtenido en los Ejemplos 1~3, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 Componente (por contenido porcentual en masa) del yeso recuperado en los Ejemplos 1~3

|                          | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Calcio %                 | 18,8      | 19.3      | 19.6      |
| $\text{SO}_4^{2-} \%$    | 49,3      | 49.8      | 50.1      |
| Na %                     | 1,3       | 0.8       | 0.7       |
| $\text{SO}_3^{2-} \%$    | 1.9       | 1.5       | 1.7       |
| Agua y otras impurezas % | 28.7      | 28.6      | 27.9      |

Los resultados de la tabla 2 muestran que el yeso recuperado mediante la presente divulgación tenía un bajo contenido de sulfito. Por lo tanto, el yeso obtenido tenía una calidad estable, y por lo tanto puede satisfacer las necesidades de los materiales de construcción, materias primas de cemento, caucho, plásticos, fertilizantes, pesticidas, pinturas, textiles, alimentos, medicina, fabricación de papel, productos químicos de uso diario, artes y artesanías, la cultura y las industrias de la educación y similares, que pueden obtener un enorme beneficio económico.

La presente divulgación también resume los componentes del sulfito de sodio obtenido en los Ejemplos 1~3, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 Componente (por contenido porcentual en masa) del sulfito de sodio recuperado en los Ejemplos 1~3

|                             | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_3 \%$ | 95,7      | 96,1      | 96,3      |
| Ca %                        | 0,7       | 0,8       | 0,8       |
| $\text{SO}_4^{2-} \%$       | 3,3       | 2,7       | 2,6       |

Los resultados de la tabla 3 muestran que el sulfito de sodio recuperado mediante la presente

divulgación tenía una gran pureza y puede utilizarse ampliamente en industrias como la textil, la de impresión y teñido, la de fabricación de cuero y la de fabricación de papel, con lo que se puede obtener un enorme beneficio económico.

- 5 Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito anteriormente en detalle junto con los dibujos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las realizaciones antes mencionadas. Pueden realizarse diversas modificaciones sin apartarse del propósito de la presente divulgación dentro del alcance de los conocimientos que poseen las personas con conocimientos ordinarios en la materia. Además, en el caso de no conflicto, las realizaciones
- 10 de la presente divulgación y los atributos en las realizaciones se pueden combinar entre sí.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar licor madre de precursor ternario, que comprende las etapas de:
- 5 S1. Hacer reaccionar el licor madre de precursor ternario con iones de azufre y realizar una separación sólido-líquido para obtener un componente en fase líquida;
- S2. hacer reaccionar el componente en fase líquida obtenido en la etapa S1 con un oxidante y realizar la separación sólido-líquido para obtener un componente en fase líquida;
- 10 S3. tratar el componente en fase líquida obtenido en la etapa S2 con cal viva y recoger el gas;
- S4. someter una mezcla restante en la etapa S3 a aireación con dióxido de azufre y realizar una separación sólido-líquido para obtener un componente en fase líquida; y
- 15 S5. realizar un tratamiento de cristalización en el componente en fase líquida obtenido en la etapa S4.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, una relación entre
- 20 la cantidad de sustancia de los iones de azufre y el volumen del licor madre del precursor ternario es de  $0,035 \sim 0,11 \text{ mol/m}^3$ .
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, una relación entre la cantidad de sustancia del oxidante y el volumen del componente en fase líquida obtenido
- 25 en el paso S1 es de  $2 \sim 3 \text{ mol/m}^3$ .
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S3, una relación entre la masa de la cal viva y el volumen del componente en fase líquida obtenido en el paso S2 es de  $40 \sim 55 \text{ g/L}$ .
- 30 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en el paso S3, la recogida de gas comprende soplar gas a un sistema mixto obtenido tras tratar con la cal viva y recoger el gas por condensación.
- 35 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S4, un caudal de dióxido de azufre en la aireación es de  $60 \sim 120 \text{ L/min}$ .

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S4, un pH de la mezcla obtenida tras la aireación es de 6~7.

5 8. Un sistema de recuperación de licor madre de precursor ternario para aplicar el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

10 en donde el sistema de recuperación comprende un tanque de licor madre (100), un primer filtro (200), un tanque de decantación (300), un segundo filtro (400), una torre de eliminación de amoníaco (500), un filtro prensa (600) y un sistema de cristalización (700) conectados en secuencia a través de una tubería (800).

9. El sistema de recuperación de acuerdo con la reivindicación 8, en donde un soplador de chorro (510) está conectado a la torre de eliminación de amoníaco (500).

15

10. El sistema de recuperación de acuerdo con la reivindicación 8, en donde un condensador (520) está conectado a la torre de eliminación de amoníaco (500).

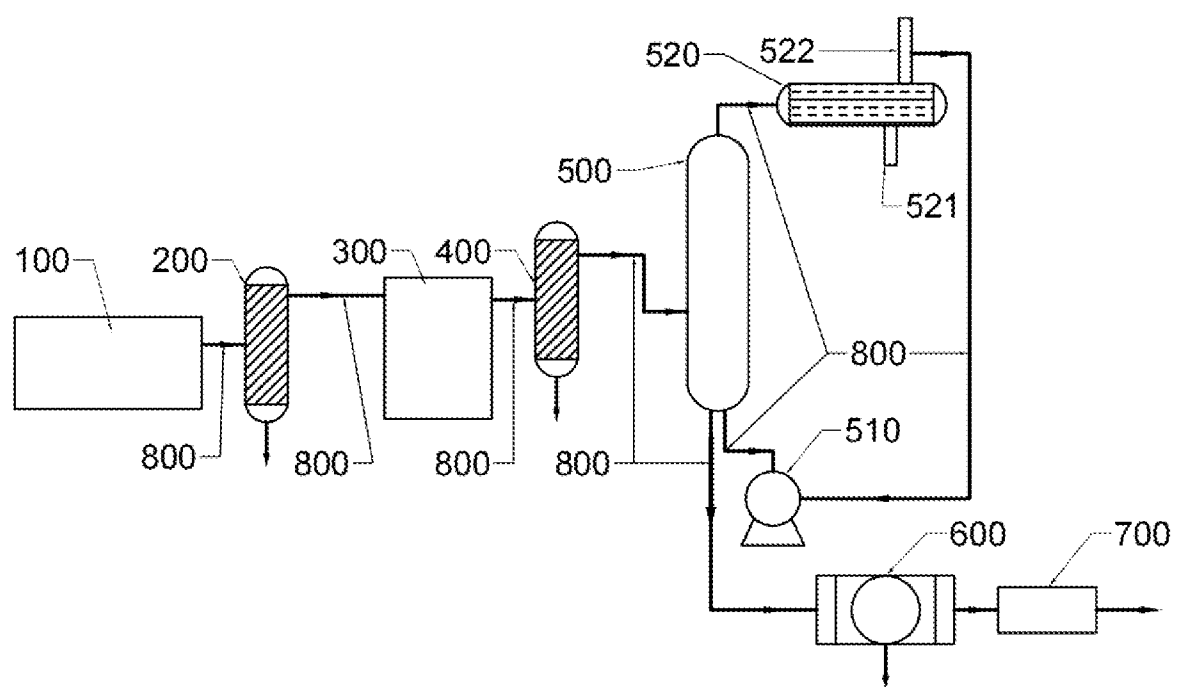


FIGURA 1