

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 514**

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)

B01D 61/58 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010** **E 10711995 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013** **EP 2401229**

54 Título: **Procedimiento de purificación de residuos de agua que contienen litio en la producción continua de fosfatos de metales de transición y litio**

30 Prioridad:

24.02.2009 DE 102009010264

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

23.01.2014

73 Titular/es:

SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
Lenbachplatz 6
80333 München, DE

72 Inventor/es:

FISCHER, JOSEF y
HARTEL, JOHANNES

74 Agente/Representante:

CANELA GIMÉNEZ, María Teresa

ES 2 439 514 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

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de purificación de residuos de agua que contienen litio en la producción continua de fosfatos de metales de transición y litio.
- 10 Los compuestos de fosfatos de metales y litio, en particular, los compuestos de fosfatos de metales de transición y litio han logrado recientemente una amplia difusión como materiales de cátodos y ánodos en baterías de iones secundarios (US 5, 910, 382, WO 02/099913).
- 15 Además de las síntesis de sólidos para este tipo de fosfatos de metales de transición y litio, se utilizan métodos químicos en húmedo para producir este tipo de compuestos tal y como se describen, por ejemplo, en DE 10353266 A1 o en WO 02/083555. En este tipo de
- 20 procedimientos químicos en húmedo también se puede controlar especialmente bien, por ejemplo, la morfología de las partículas del fosfato de metal de transición y litio creado.
- 25 En estos procedimientos químicos en húmedo se utiliza normalmente hidróxido de litio como compuesto de partida de litio, que en una de las fases de síntesis se une con una solución ácida, que generalmente contiene ácido fosfórico, y al menos un sulfato de metal de transición.
- 30 No obstante, en la producción de fosfatos de metales de transición y litio según este tipo de procedimientos químicos en húmedo resulta especialmente problemática la

gran pérdida de iones de litio en la llamada lejía residual, cuya nueva utilización en los ciclos industriales típicos, en particular, en la regeneración y recuperación de las materias primas, se ve dificultada
 5 por los altos contenidos de iones extraños, en particular, sulfato.

Hasta ahora sólo se conocían procedimientos de purificación muy costosos desde el punto de vista técnico
 10 del procedimiento para poder reprocesar la lejía residual que contiene litio. Otra posibilidad se describe, por ejemplo, en DE 10 2007 033460, donde se precipita sulfato de bario con la adición de hidróxido de bario y donde permanece LiOH en la solución. Sin embargo, una
 15 desventaja de este procedimiento es la gran formación de sulfato de bario, que resulta difícil de obtener en los llamados tipos Blanc fixe aceptables para su posterior uso industrial.

20 La presente invención tenía así por finalidad poner a disposición otro procedimiento nuevo que permita una reutilización y depuración rentable y eficiente de los residuos de agua que contienen iones de litio y de sulfato, en particular, en la producción continua de
 25 compuestos de fosfatos de metales de transición y litio.

Esta finalidad se cumple con un procedimiento de purificación de residuos de agua que contienen litio en un ciclo de producción continua de fosfatos de metales de
 30 transición y litio con la fórmula LiMPO_4 que comprende los siguientes pasos:

- a) Puesta a disposición de una mezcla reactiva acuosa que contiene LiOH , H_3PO_4 y un sulfato de metal de transición
- b) Conversión de la mezcla reactiva en un fosfato de metal de transición y litio
- 5 c) Separación del fosfato de metal de transición y litio sólido de la parte soluble de la mezcla reactiva
- d) Sometimiento de la parte soluble (diluido) a una electrodiálisis.
- e) Aislamiento de la parte del dialisato que contiene una
- 10 solución de LiOH acuosa.

El paso de la electrodiálisis sirve para la concentración y el empobrecimiento de componentes iónicos de la solución no cargada eléctricamente de residuos de agua

15 con iones de litio y de sulfato, que suelen contener principalmente sulfato de litio.

En la llamada técnica bipolar utilizada preferentemente en este caso mediante el uso de membranas bipolares

20 (véase, por ejemplo, DE 10 2004 012334 A1), se incorpora ventajosamente la disociación y separación del diluido en ácidos y bases y su enriquecimiento. En una relación de tensión continua, los iones permean según su carga en la dirección del electrodo con carga opuesta. Los aniones

25 con carga negativa, como SO_4^{2-} en el caso que nos ocupa, migran al ánodo y los cationes, es decir, Li^+ , hacen lo propio al cátodo. Para un control selectivo de la migración de iones se utilizan membranas de intercambio iónico. Las membranas de intercambio aniónico (AAM) sólo

30 permiten permear aniones, mientras que las membranas de intercambio catiónico (KAM) sólo son permeables para cationes.

En las instalaciones de electrodiálisis que se utilizan según la invención se conectan normalmente en paralelo varias membranas para que la corriente de solución bruta que entra se distribuya por las cámaras. Una cámara está
5 formada por un par de celdas, es decir, una membrana de intercambio aniónico, otra de intercambio catiónico y las correspondientes membranas bipolares. El campo eléctrico creado se aplica ortogonalmente a la dirección de flujo. Después de pasar por la primera membrana, el ión no puede
10 continuar el movimiento en la dirección del electrodo con carga opuesta porque choca contra una membrana con carga idéntica. Se alterna así entre la concentración y la dilución en las cámaras. En la membrana bipolar hay un lado con carga positiva y otro con carga negativa,
15 lográndose que no se vuelvan a reunir los iones separados. En la membrana bipolar se produce entonces una disociación de agua autocatalítica para mantener la migración de iones. Mientras los iones H^+ llegan al lado ácido, los iones OH^- se trasladan al lado básico. Los
20 electrodos se lavan con una solución separada para evitar la producción de sustancias no deseadas como consecuencia de las reacciones de los electrodos.

La solución de LiOH acuosa resultante del paso e) vuelve
25 preferentemente a la mezcla reactiva en el paso a). La cuota de depuración (es decir, recuperación) de LiOH procedente de la lejía residual asciende generalmente a aprox. un 90%. Aunque también son posibles cuotas de depuración por encima del 90% mediante el procedimiento
30 según la invención, por ejemplo, $> 95\%$ o $> 97\%$, dichas cuotas no resultan ventajosas para el procedimiento desde el punto de vista energético. Se debe añadir así

únicamente LiOH "fresco", es decir, no recuperado en la medida en que éste se consume durante la conversión destinada a la obtención del producto, es decir, el compuesto de fosfato de metal de transición y litio.

5

Durante la electrodialisis se produce H_2SO_4 en la otra cámara. Éste se puede convertir ventajosamente con un metal de transición en otro paso para obtener un sulfato de metal de transición que después se añada como solución a la mezcla reactiva en el paso a) en formas de realización especialmente ventajosas de la presente invención. Según la invención, se pone así a disposición un ciclo continuo casi completo con la recuperación o depuración de los productos de reacción resultantes de la producción de fosfatos de metales de transición y litio.

El sulfato de metal de transición que se utiliza en el procedimiento según la invención se selecciona entre al menos uno del grupo formado por los sulfatos de Fe, Co, Ni, Ti, Cu, Nb, Mo, Cu, Zn, Zr, Cr y Ru. Es preferible el sulfato de hierro. Mediante el empleo de varios sulfatos de metales de transición diferentes se puede obtener también fosfato de hierro y litio dopado o dopado mixto, $LiM_xFe_{1-x}PO_4$ con $x < 1$, por ejemplo, en formas de realización especialmente preferentes de la presente invención. El metal de transición M es en este caso al menos uno del grupo formado por Co, Ni, Ti, Cu, Nb, Mo, Cu, Zn, Zr, Cr y Ru. Otros ejemplos no exhaustivos son fosfato de hierro y litio dopado con niobio, níquel y cobalto.

En otros desarrollos preferentes de la presente invención se puede utilizar además un hidróxido de metal de transición en el paso a) del procedimiento según la invención. Éste se selecciona entre los hidróxidos de Co, 5 Ni, Ti, Cu, Nb, Mo, Cu, Zn, Zr, Cr y Ru de tal forma que con esta variante de procedimiento se obtenga fosfato de hierro y litio dopado, en particular, los mencionados anteriormente, empleándose al mismo tiempo sulfato de hierro (II) como sulfato de metal de transición. Sin embargo, en esta variante de procedimiento la 10 compensación del valor pH de la mezcla reactiva con la correspondiente adición de ácido fosfórico es importante para compensar la influencia del hidróxido de metal de transición básico.

15

En otras formas de realización especialmente preferentes de la presente invención, la parte soluble (el llamado diluido) de la mezcla reactiva se somete después de la conversión en el paso b) y la separación de la parte 20 soluble en el paso c) a una concentración en el paso c₁, antes del paso de la electrodiálisis d) para optimizar el éxito y el rendimiento de la electrodiálisis bipolar.

[0015] La concentración de la parte soluble tiene lugar de manera muy especialmente preferente mediante osmosis 25 inversa y, de forma alternativa o en otras formas de realización preferentes del procedimiento según la invención, también mediante una electrodiálisis "simple" (monopolar).

30 Se entiende por "electrodiálisis simple" el uso exclusivo de membranas de intercambio iónico monopolares durante la electrodiálisis.

En esta disposición continúa la concentración de la solución más allá del nivel de la osmosis inversa. Es decir, se concentra sulfato de litio.

- 5 En otro desarrollo especialmente ventajoso del procedimiento según la invención se realimenta el diluido empobrecido obtenido en el paso d) del procedimiento según la invención y se somete igualmente a una concentración, tal y como ya se ha indicado
- 10 preferentemente mediante osmosis inversa y/o electrodiálisis simple en el paso c₁).

La osmosis inversa para la concentración de la parte soluble de la mezcla reactiva se realiza preferentemente

15 con la ayuda de una osmosis inversa de varias etapas. En este proceso se obtiene también un permeato tan empobrecido que puede servir como agua totalmente desmineralizada en el proceso central para la depuración de la mezcla reactiva y con fines de purificación.

20

Al igual que la nanofiltración, la osmosis inversa es un procedimiento de membrana accionado por presión que se utiliza para la separación y concentración de mezclas predominantemente acuosas. La tasa máxima de

25 concentración se determina con la presión existente y la presión osmótica de la solución. Los permeatos resultantes tienen una baja salinidad y se pueden volver a utilizar con fines de purificación. Como membranas típicas se pueden utilizar, por ejemplo, membranas de

30 osmosis inversa Toray UTC 80, Dow Filmtec SW 30, Dow Filmtec NF 90, así como GE Water Desal SC y Hydranautics SWC4.

Tal y como ya se ha indicado, en otras formas de realización preferentes del procedimiento según la invención se puede realizar una nueva concentración del concentrado resultante del paso de la osmosis inversa con la ayuda de la llamada electrodiálisis "simple" (monopolar) (que, a su vez, tal y como ya se ha descrito, se puede utilizar de forma alternativa a la osmosis inversa). El concentrado resultante de este paso de procedimiento es el medio inicial para el paso d); el diluido empobrecido vuelve después al paso anterior c_1 .

Después de la osmosis inversa realizada preferentemente en varias etapas se obtiene una solución con aprox. 130 g/l de contenido de "sal", sobre todo Li_2SO_4 . Esta solución se puede concentrar nuevamente con una electrodiálisis "simple" (monopolar) a aprox. 180- 200 g/l e incorporar por último a la electrodiálisis bipolar. Esto presenta la especial ventaja de que se cumple el parámetro de máxima concentración posible de la solución inicial en la electrodiálisis bipolar, lo cual resulta ventajoso desde el punto de vista técnico del procedimiento. Gracias a las máximas concentraciones iniciales posibles de la solución se influye positivamente en el rendimiento energético y, por otra parte, se reduce la superficie necesaria de las costosas membranas bipolares.

La invención se explica con más detalle por medio de los siguientes ejemplos de ejecución y figuras, que no se deben considerar exhaustivos.

Las siguientes figuras muestran:

Fig. 1: los datos de proceso de una electrodiálisis,

Fig. 2: la curva de las concentraciones de las diferentes
5 cámaras durante la electrodiálisis,

Fig. 3: la demanda energética absoluta durante la electrodiálisis,

10 Fig. 4: la estructura esquemática de ensayo de un aparato de electrodiálisis,

Fig. 5: el procedimiento esquemático.

15 La Fig. 4 muestra la estructura esquemática de ensayo de un dispositivo de electrodiálisis con técnica bipolar que se utiliza en el ciclo según la invención. La solución de entrada sale de un recipiente de temperatura regulable y se bombea por las membranas. En el campo de tensión
20 continua de la pila electrodialítica, los iones migran a las cámaras de ácido y de base, que al principio están llenas de agua (por razones de estabilidad, la cámara de ácido se establece en un pH 2 con H_2SO_4). El diluido empobrecido y el ácido y la base resultantes vuelven a
25 los recipientes en un circuito, obteniéndose así un empobrecimiento del feed por lotes.

En el proceso a gran escala según la presente invención, se produce un proceso continuo tal que las corrientes
30 parciales de solución acuosa/diluido, ácido y base que se incorporan a la electrodiálisis bipolar pasan por los respectivos recipientes del circuito por la llamada pila

electrodialítica (es decir, la mayoría de membranas) y se expulsa una pequeña parte de dichas corrientes circulantes. Mediante la relación de fuga se puede establecer la concentración de corriente parcial deseada en cada caso.

Como membranas para la electrolisis bipolar se pueden utilizar, por ejemplo, Tokuyama CMS (membrana selectivamente permeable a monocationes), Tokuyama ACM (membrana de intercambio aniónico con bloqueo de protones), al igual que Tokuyama BP- 1 como membrana bipolar.

La electrodiálisis se ha realizado de la manera habitual con una constante de tensión de 15 V a una temperatura de 35 °C. La fuga de las membranas ha ascendido por cámara a cerca de 50 l por hora. Como solución de lavado de electrones se ha utilizado una solución de sulfato de sodio al cuatro por ciento. Sin embargo, en lugar de la solución de sulfato de Na es preferible una solución de Li_2SO_4 para no incorporar ningún "ión extraño" en el proceso central y, por tanto, en el fosfato de metal de transición y litio.

La Fig. 1 muestra que, si bien la cámara de diluido se sigue empobreciendo con sales, la concentración de LiOH en la cámara de base continúa aumentando. Debido al empobrecimiento en la cámara de diluido, continúa aumentando la resistencia eléctrica en la pila.

30

La Fig. 2 confirma los resultados de la Fig. 1 y muestra la curva de concentración existente en las diferentes

cámaras de electrodialisis. El rendimiento de corriente indica qué cantidad de la corriente consumida se puede utilizar para el empobrecimiento o enriquecimiento y qué cantidad de corriente se pierde por efectos como la
5 retrodifusión y las fugas de corriente.

También es importante la demanda energética, que se indica en la Fig. 3. La ilustración muestra que resulta ventajoso comenzar con una alta concentración de sulfato
10 de litio y no detener el empobrecimiento hasta que se haya completado el mismo. Aunque la demanda energética absoluta disminuye hacia el final del empobrecimiento, no se puede utilizar eficazmente la energía. En el caso de una mayor concentración en las cámaras de base y de
15 ácido, es necesaria una mayor demanda energética para evitar la retrodifusión. Dentro del procedimiento según la invención, el caudal producido por la electrodialisis ha ascendido a aprox. 1,9 t por hora de residuos de agua concentrados y la concentración del medio tras la osmosis
20 inversa se ha situado en un margen de entre 90 y 140 g por litro, preferentemente en aprox. 130 g por litro de Li_2SO_4 . Tras una nueva concentración con electrodialisis "simple" (monopolar), la concentración ha ascendido a aprox. 180 - 200 g por litro. La densidad de corriente ha
25 ascendido a aprox. 660 A/m^2 y el rendimiento de corriente al 70%.

La Fig. 5 muestra una forma de realización preferente en una representación esquemática del procedimiento según la
30 invención.

La mezcla reactiva de LiOH , MSO_4 , H_3PO_4 , siendo MSO_4 un sulfato de metal de transición como, por ejemplo, un sulfato de hierro, sulfato de níquel, sulfato de niobio, sulfato de cobalto, etc., se convierte en las condiciones
5 indicadas anteriormente. Se incorporan los compuestos de partida, en este caso particular LiOH que no se haya recuperado o convertido en el producto, es decir, en el compuesto de fosfato de metal de transición y litio, así como H_3PO_4 .

10

Después de la conversión se forma, por una parte, una lejía residual que contiene Li_2SO_4 y, por otra, se obtiene el producto, el compuesto de fosfato de metal de transición y litio.

15

La lejía residual que contiene Li_2SO_4 se somete a una osmosis inversa de varias etapas y el permeato UO , que presenta una calidad de agua totalmente desmineralizada, se realimenta a la mezcla reactiva para la conversión. El
20 concentrado de la osmosis inversa se somete después a una electrodiálisis simple (monopolar) y el diluido resultante de la electrodiálisis simple (monopolar) se vuelve a incorporar a la osmosis inversa. El concentrado resultante de la combinación de osmosis inversa y
25 enriquecimiento por electrodiálisis se somete después a una electrodiálisis bipolar, volviendo el LiOH resultante a la mezcla reactiva en el ciclo, mientras que el ácido sulfúrico resultante se utiliza para la conversión con un metal de transición. Una vez realizada la conversión con
30 un metal M como, por ejemplo, Fe , Co , Ni , Cr , Nb , etc. también se pueden incorporar a la mezcla reactiva el sulfato o sulfatos de metal resultantes.

Reivindicaciones

1. Procedimiento de purificación de residuos de agua que
5 contienen litio en la producción continua de fosfatos de metales de transición y litio con la fórmula LiMPO_4 a partir de LiOH , que comprende los siguientes pasos:
 - a) Puesta a disposición de una mezcla reactiva acuosa que
10 contiene LiOH , H_3PO_4 , así como un sulfato de metal de transición
 - b) Conversión de la mezcla reactiva en un fosfato de metal de transición y litio
 - c) Separación del fosfato de metal de transición y litio
15 sólido de la parte soluble de la mezcla reactiva
 - d) Sometimiento de la parte soluble (diluido) a una electrodiálisis
 - e) Aislamiento de la parte del dialisato que contiene una solución de LiOH acuosa.
20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la solución de LiOH acuosa resultante del paso e) vuelve a la mezcla reactiva según el paso a).
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde se produce H_2SO_4 durante la electrodiálisis.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde un metal de transición se convierte con H_2SO_4 según la
30 reivindicación 3 para obtener un sulfato de metal de transición.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el sulfato de metal de transición se añade a la mezcla reactiva en el paso a).
- 5 6. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el metal de transición se selecciona entre al menos uno del grupo formado por Fe, Co, Ni, Ti, Cu, Nb, Mo, Cu, Zn, Zr, Cr y Ru.
- 10 7. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en el paso a) se sigue utilizando un hidróxido de metal de transición.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el
15 hidróxido de metal de transición se selecciona entre los hidróxidos de Co, Ni, Ti, Cu, Nb, Mo, Cu, Zn, Zr, Cr y Ru.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones
20 anteriores, donde antes del paso de la electrodiálisis d) la parte soluble (diluido) se somete a una concentración en un paso c1).
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la
25 concentración de la parte soluble tiene lugar mediante osmosis inversa.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la
concentración en el paso c1) de la parte soluble
30 (diluido) tiene lugar mediante electrodiálisis simple (monopolar).

12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, donde la concentración en el paso c1) tiene lugar mediante osmosis inversa y electrodiálisis simple (monopolar).

5

Fig. 1

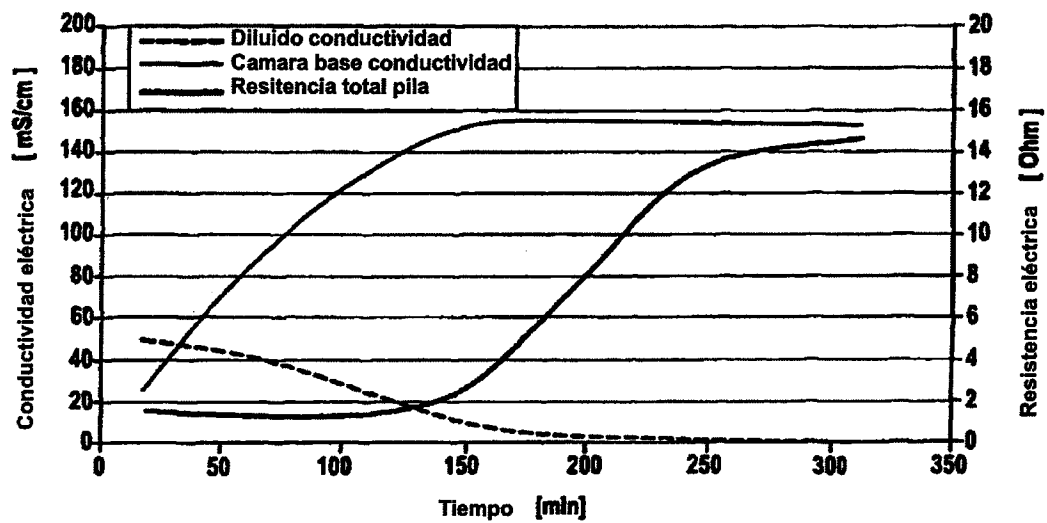


Fig. 2

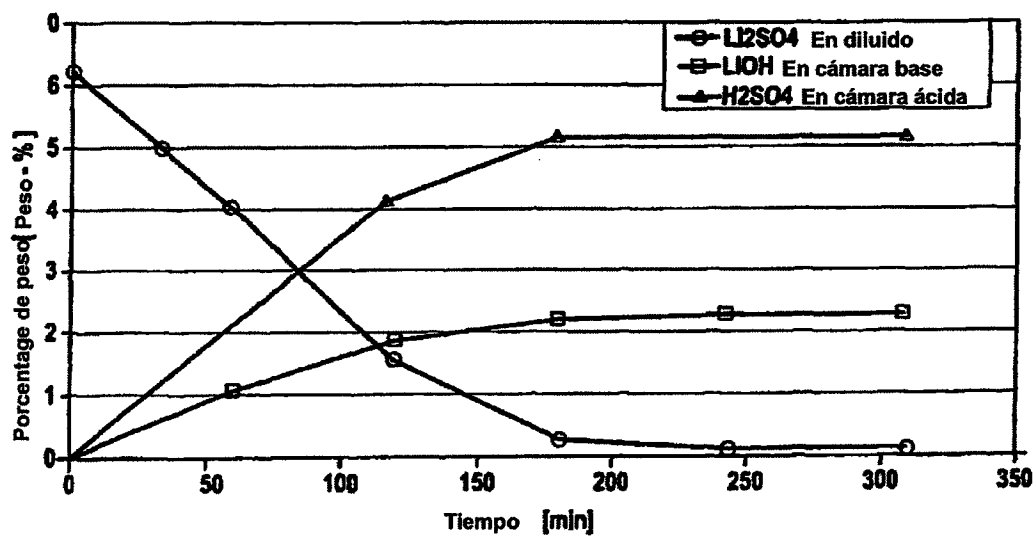


Fig. 3

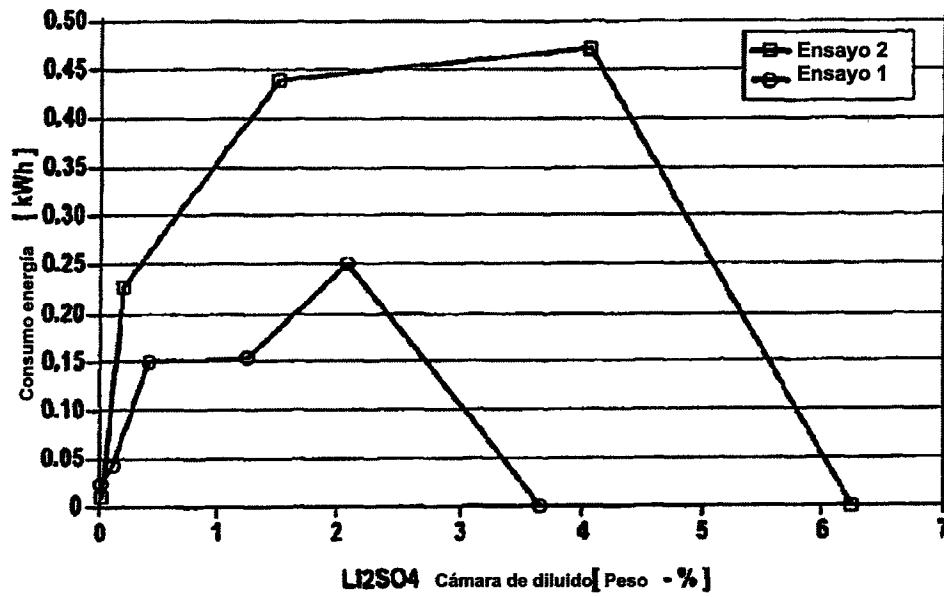


Fig. 4

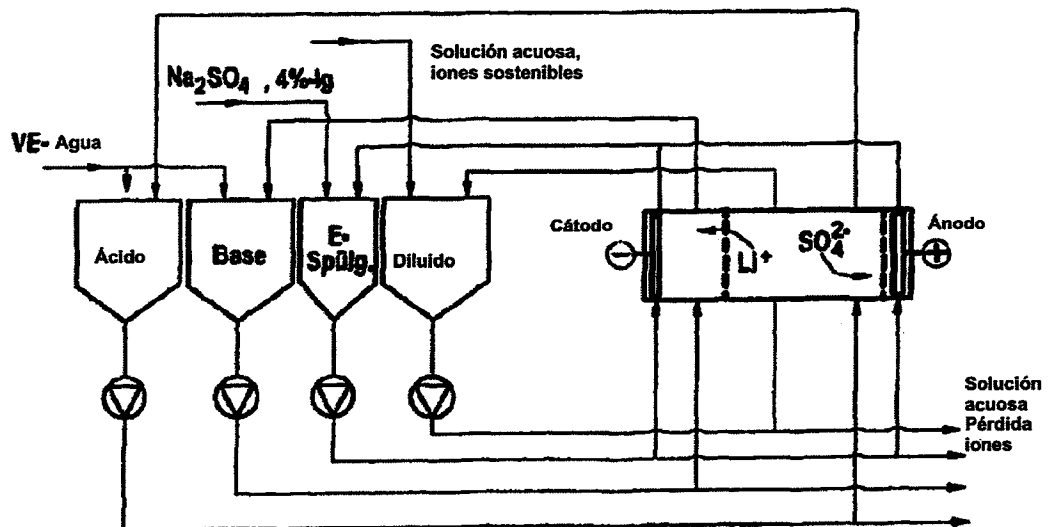


Fig. 5

