(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 655 787**

(51) Int. CI.:

C22B 7/00 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2014 PCT/EP2014/075500**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15096945**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2014 E 14805820 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3087208**

(54) Título: **Proceso para el reciclado de baterías de Li-ion**

(30) Prioridad:

23.12.2013 EP 13199465

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2018

(73) Titular/es:

UMICORE (100.0%)
Rue du Marais 31
1000 Brussels, BE

(72) Inventor/es:

BROUWER, SYBOLT;
HEULENS, JEROEN y
VAN HOREBEEK, DAVID

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para el reciclado de baterías de Li-ion

Descripción

La presente invención se refiere a un proceso para la recuperación de metales y de calor a partir de baterías recargables agotadas, en especial a partir de baterías de Li-ion agotadas que contienen cantidades relativamente bajas de cobalto.

En Europa, la necesidad de la sociedad de reciclaje de metales se ha traducido en un número de las denominadas directivas. La Directiva 2006/66/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, del 6 de septiembre de 2006, se refiere a baterías y acumuladores, y a residuos de baterías y acumuladores, y regula su fabricación y eliminación en la UE (Unión Europea). Entró en vigor el 26 de septiembre de 2006.

Según esta directiva, el Reglamento de la Comisión Europea n.° 493/2012, del 11 de junio de 2012, establece normas detalladas sobre el cálculo de las eficacias de reciclaje. Este Reglamento es de aplicación a todos los procesos de reciclaje realizados con respecto a residuos de baterías y acumuladores a partir del 1 de enero de 2014. Los objetivos de reciclado son de 75 % por peso medio para las baterías de níquel-cadmio, 65 % para las baterías de ácido-plomo, y 50 % para las demás.

Se conocen varias familias de procesos para el reciclado de baterías. La mayoría de estos incluye un pretratamiento mecánico, de forma típica, una etapa de troceado inicial, seguido por separaciones físicas. Se obtienen fracciones que tienen diferentes composiciones: a continuación, se aplican procesos químicos específicos a cada una de las fracciones para la separación adicional y refinado del contenido.

Dichos procesos se conocen, p. ej., de "A laboratory-scalelithium-ion battery recycling process, M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, Journal of Power Sources 92 (2001) 65-69" y de "Innovative Recycling of Li-based Electric Vehicle Batteries, H. Wang, B. Friedrich, World of Metallurgy 66 (2013), 161-167.

El troceado y las separaciones físicas son de todo menos simples cuando se trata de baterías de Li-ion. El litio de la batería reacciona violentamente con la humedad del aire y produce una ignición del electrolito y los separadores. Además, las baterías recicladas no están siempre completamente descargadas: el troceado provocará cortocircuitos con tensiones elevadas y calentamiento local como resultado. Esta situación también puede inducir incendios. Técnicas criogénicas, de vacío, o de atmósfera inerte pueden mitigar los riesgos, pero complican notablemente el pretratamiento.

Los procesos de fusión resuelven este problema ya que permiten alimentar directamente al horno las celdas completas, o incluso las unidades o módulos de celdas completos, siempre que la masa y las dimensiones de los trozos permitan una manipulación razonable. Sin embargo, la falta de pretratamiento transfiere en su totalidad la carga de la separación y el refinado a los procesos químicos.

Dichas rutas se conocen, p. ej. de EP-1589121 y EP-2480697. Están destinadas a la recuperación de los metales más valiosos, especialmente níquel y cobalto. Sin embargo, son necesarias condiciones fuertemente reductoras y temperaturas de procesamiento elevadas para conseguir esta meta.

En los últimos años, la demanda de baterías recargables como fuentes de electricidad portátiles ha aumentado constantemente. En consecuencia, la cuota de mercado del Li-ion ha aumentado constantemente, y se han desarrollado varias tecnologías específicas de las baterías de Li-ion para satisfacer las diferentes necesidades técnicas. Inicialmente, la mayoría de baterías recargables de Li-ion utilizan material catódico basado en LCO (litio-cobalto-óxido), que contiene cantidades elevadas de cobalto. En la actualidad son habituales otras sustancias químicas, tales como LFP (litio-hierro-fosfato) y LMO (litio-manganeso-óxido), que contienen poco o nada de cobalto. Las baterías de LFP y LMO tienen una elevada demanda para herramientas eléctricas y bicicletas eléctricas, por ejemplo. Frecuentemente, los vehículos eléctricos aprovechan las baterías de NMC (níquel-manganeso-cobalto), en donde la cantidad de cobalto está limitada. La reducción o eliminación del cobalto conlleva ventajas técnicas, reduce los costes, y minimiza las fluctuaciones de los costes de material que son típicos en composiciones con alto contenido en cátodo de cobalto.

La Tabla 1 muestra intervalos de composición típicos de los diferentes tipos de celdas de batería de uso común. Las sustancias químicas LMO y LPF muestran un bajo contenido en cobalto de forma coherente.

Tabla 1: Composición típica de diferentes tipos de baterías (% en peso)

Química	Li	Ni	Mn	Co	Fe	Cu	Al
LCO	1-2	2-8	0-2	10-15	10-15	5-10	5-10
LMO	1-2	2-8	10-20	0-3	0-5	10-20	10-20
NMC	1-2	2-8	2-8	2-8	0-10	10-20	10-20
LFP	1-2	0-1	0-1	0-1	5-20	10-30	5-15

Conseguir elevados rendimientos de recuperación para el cobalto, por tanto, no es tan importante como solía ser, al menos cuando se tiene en cuenta una alimentación que comprende principalmente baterías de Li-ion con bajo contenido en cobalto. A la vista de esto, un proceso de fundición en donde el cobalto se oxida, y por tanto, pasa a la escoria sin recuperarse, se ha convertido en económicamente viable.

Aunque se podría pensar en un proceso de fundición específico, se ha descubierto que un proceso de fundición de cobre relativamente convencional es especialmente bien adecuado para tratar las baterías de Li-ion con bajo contenido en cobalto. Las baterías se pueden añadir junto con la alimentación normal que contiene cobre.

Se ha descubierto especialmente que estas baterías de Li-ion con el cobalto agotado se pueden procesar en una fundición de cobre mediante:

- alimentación de una carga útil y formadores de escoria al horno de fundición;
- añadir calor y agentes reductores;

mediante lo cual, al menos parte del calor y/o los agentes reductores se sustituyen por baterías de Li-ion que contienen uno o más de Fe metálico, Al metálico, y carbono.

En las baterías de Li-ion recargables, la lámina que soporta el ánodo suele estar fabricada de Cu metálico, mientras que la lámina que soporta el cátodo está fabricada de Al metálico. El carbono es el material típico de un ánodo activo; el material del cátodo activo contiene uno o más Ni, Mn, Co, y Fe. La carcasa de las baterías suele contener Al metálico, Fe, y/o plásticos.

Debido a su particular composición, las baterías de Li-ion recargables utilizadas como alimentación adicional además de la alimentación convencional de un horno de fusión de Cu pueden aumentar la velocidad de producción de Cu blíster significativamente, disminuyendo notablemente la necesidad de combustible. Se asume aquí que el combustible debe compensarse mediante el aluminio metálico, el carbono y el plástico presentes en la alimentación de las baterías.

El proceso debería mantenerse, preferiblemente, dentro de los límites habitualmente aceptados ajustando los formadores de escoria, y SiO_2 especialmente, para satisfacer $0,5 < SiO_2 / Fe < 2,5$ y $Al_2O_3 < 10$ %.

Por motivos ambientales, es deseable buscar una escoria en la que el cobalto esté por debajo del 0,1 %. Esto se puede conseguir limitando la cantidad de baterías en la carga útil y/o aumentando la proporción de baterías con bajo contenido en cobalto. En cualquier caso, se prefiere incluir en la alimentación una mayoría de baterías con bajo contenido en cobalto. Por "bajo contenido en cobalto" se entiende que las baterías contienen 3 % de cobalto o menos. Por "una mayoría" se entiende más del 50 % del total de las baterías presentes en la carga habitual (es decir, excluido el fundente).

El horno debe estar equipado con un sistema de alimentación capaz de manipular agregados o trozos relativamente grandes que tienen una dimensión de al menos 1 cm. También, se debe proporcionar un equipo de depuración de gases adecuado, ya que las baterías de Li-ion contienen grandes cantidades de halógenos, y de flúor en particular. Dichas provisiones son conocidas y relativamente habituales en las fundiciones de cobre.

Ejemplo 1: Carga de referencia sin baterías

En la Tabla 2 siguiente se muestra una carga típica para horno de fundición.

Tabla 2: Carga de referencia para una fundición de Cu (% en peso)

Velocidad de alimentación (t/h)	Li	S	Ni	Mn	Co	Fe	Cu	Al	Al_2O_3	SiO_2
100 (Referencia)	-	18	0,6	-	-	20	25	-	1	15
23,2 (Fundente)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

El resto de la carga de referencia (20 %) es humedad. Se mantiene una relación SiO_2 / Fe de 2,2 mediante la adición de sílice (23,2 ton/h) mientras que el Al_2O_3 se mantiene por debajo del 6 % en la escoria. A una velocidad de alimentación de 100 ton/h, 18 % de esta alimentación se convierte en Cu blíster, 60 % en escoria, cerrando los gases (principalmente SO_2) el balance de materia.

El consumo de combustible totaliza 3000 dm^3/h (3000 l/h), junto con 18000 Nm^3/h de oxígeno.

Ejemplo 2: Carga de referencia que incluye baterías LFP

Se indica en la Tabla 3 siguiente una carga que incluye baterías LFP y fundente adicional.

Tabla 3: Carga de referencia que incluye baterías LFP y fundente adicional (% en peso)

Velocidad de alimentación (t/h)	Li	S	Ni	Mn	Co	Fe	Cu	Al	Al_2O_3	SiO_2
100 (Referencia)	-	18	0,6	-	-	20	25	-	1	15
17,6 (Baterías)	1	-	-	-	-	15	25	10	-	-
29,0 (Fundente)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

Una relación SiO_2 / Fe de 2,2 se mantiene añadiendo 5,8 t/h de SiO_2, con respecto al caso de referencia. Al_2O_3 se mantiene por debajo del 6 % en la escoria, limitando la cantidad de baterías LFP añadidas hasta 17,6 t/h. Esto corresponde a una capacidad anual de aproximadamente 60000 toneladas de baterías, lo que es apreciable a la vista de las cantidades de baterías agotadas de este tipo actualmente disponibles en el mercado.

Usando baterías agotadas como alimentación de una fundición de Cu, la tasa de producción de Cu blíster aumenta de esta forma a más del 20 %, a la vez que los residuos peligrosos se reciclan. Por supuesto, esto depende de las cantidades relativas de Cu presentes en la carga del horno de fundición de referencia, y en las baterías agotadas.

Debido al elevado valor calorífico de la alimentación de baterías LFP y del cobre relacionado con las baterías que está presente en forma metálica en lugar de como especie oxidada, el consumo de combustible se puede disminuir de 3000 dm^3/h a 2000 dm^3/h (de 3000 l/h a 2000 l/h), mientras que el consumo de oxígeno aumenta de 18000 Nm^3/h a 20000 Nm^3/h para mantener el equilibrio térmico del horno de fundición. Esta es una reducción de más del 30 % del consumo de energía procedente de fuentes fósiles.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para recuperar la entalpía y los metales de baterías de Li-ion en una fundición de cobre, que comprende las etapas de:

   - alimentar una carga útil y formadores de escoria al horno de fundición;
   - añadir calor y agentes reductores;

   caracterizado por que al menos parte del calor y/o agentes reductores se sustituye por baterías de Li-ion que contienen uno o más de Fe metálico, Al metálico, y carbono.

2. Proceso según la reivindicación 1, en donde los formadores de escoria comprenden SiO_2 en una cantidad suficiente para satisfacer con $0,5 < SiO_2 / Fe < 2,5$ y con $Al_2O_3 < 10$ % en peso en la escoria.

3. Proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la mayor parte de las baterías de Li-ion contienen 3 % en peso de Co o menos.

4. Proceso según la reivindicación 3, en donde se obtiene una cantidad de Co en la escoria inferior a 0,1 % mediante alimentación de una parte importante de baterías de bajo contenido en cobalto.