

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 585**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2015 PCT/EP2015/067809**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16023778**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2015 E 15742330 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3180453**

54 Título: **Proceso para fundir baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

14.08.2014 EP 14181054

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

11.03.2019

73 Titular/es:

UMICORE (100.0%)

Rue du Marais 31

1000 Brussels, BE

72 Inventor/es:

HEULENS, JEROEN;

VAN HOREBEEK, DAVID;

QUIX, MAARTEN y

BROUWER, SYBOLT

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 703 585 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para fundir baterías de iones de litio

5 La presente descripción se refiere a un proceso de fusión para la separación y recuperación de metales, que es especialmente adecuado para tratar baterías de iones de litio que contienen cobalto o productos relacionados.

10 Las baterías de iones de litio contienen una cantidad variable de metales de transición, entre los que están de forma típica, el cobalto. También pueden estar presentes níquel y manganeso, como en las denominadas baterías NMC. Todos estos elementos forman normalmente parte de compuestos más complejos y se encuentran en forma oxidada, es decir, no metálica.

15 Las baterías de ion de litio contienen además cantidades apreciables de aluminio metálico y carbono elemental. Están principalmente presentes en la lámina que soporta el material del cátodo activo y en el ánodo. Puede haber presente algo de cobre metálico en las láminas y en las conexiones eléctricas; el hierro se encuentra con frecuencia en la carcasa o en la estructura de soporte de las baterías.

20 La fundición en baño como proceso de separación implica el uso de formadores de escoria para generar dos fases líquidas: una fase de aleación metálica que concentra elementos propensos a la reducción, y una de fase de escoria que concentra los elementos propensos a la oxidación. Debe definirse un potencial redox objetivo, que deba alcanzarse y mantenerse durante el proceso mediante la adición de cantidades medidas de oxígeno. Esto determinará la distribución de los elementos entre las fases. El aluminio y el carbón contenidos en las baterías actúan como agentes reductores y/o como combustible cuando reaccionan con oxígeno.

25 Unas cargas especialmente preparadas, basadas en baterías de iones de litio especialmente ricas en aluminio y en carbono, pueden permitir una fundición reductora autógena utilizando únicamente oxígeno. En WO2011035915 se describe un proceso que utiliza oxígeno sin ningún combustible ni ningún otro agente reductor adicionales. No se pueden alcanzar niveles profundos de reducción dado que el carbono elemental debe quemarse con un exceso de oxígeno para garantizar un rendimiento calorífico suficiente.

30 La mayor parte de las cargas que contienen iones de litio no permiten una fusión autógena. Se requiere entonces alguna fuente externa de calorías para fundir la carga y compensar las pérdidas de calor del horno. Con frecuencia se prefiere el calentamiento directo de la carga metalúrgica utilizando un quemador de oxígeno-combustible a esquemas de calentamiento indirectos. Aún así, no pueden alcanzarse niveles profundos de reducción.

35 Es necesaria una profunda reducción, p. ej., correspondiente a una presión parcial de oxígeno (PO_2) de 10^{-14} atm o menos, para lograr una escoria limpia exenta de cobalto. Esto implica una relación $CO_2 / (CO+CO_2)$ inferior a 0,0006 a la temperatura de funcionamiento de aproximadamente 1500 °C; en estas condiciones, un quemador de combustible no transfiere mucha energía al baño, al tiempo que se generan enormes cantidades de CO. Aunque puede recuperarse parte de la energía en un reactor post-combustión, esto aumenta la inversión de capital y la complejidad de la instalación.

40 Por consiguiente, las concentraciones de cobalto residual de más de 1 % en la escoria son bastante típicas en las operaciones de fundición. Aun siendo aceptable este nivel en algunas aplicaciones muy concretas, como para el vidrio o la cerámica coloreada, el cobalto en la escoria es, de forma general, no deseable. Su presencia impide de hecho el uso de la escoria en la mayoría de las aplicaciones de construcción, donde no puede asumirse el riesgo de lixiviación de cobalto al medio ambiente.

45 Por tanto a veces se aplica un proceso separado de limpieza de escoria, que somete a la escoria a una reducción profunda utilizando un horno de arco con adición de carbono. Un proceso de este tipo se describe en "Recovery of cobalt from slag in a DC arc furnace at Chambishi, Zambia", RT Jones y col., Copper Cobalt Nickel and Zinc Recovery conference, Victoria Falls, Zimbabwe, 16-18 de julio de 2001. Sin embargo, un proceso separado de limpieza de escoria aumenta el gasto de capital y la complejidad.

50 El propósito de la presente descripción es definir un proceso de fundición integrado y de reducción profunda que logre concentraciones de cobalto residual en la escoria preferiblemente por debajo de 0,1 %.

55 Por tanto, se usa una antorcha de plasma sumergida alimentada por aire no transferido para proporcionar el calor necesario directamente al baño fundido, al tiempo que se agrega un mínimo de agentes oxidantes. De este modo, los agentes reductores que están inherentemente presentes en las baterías de litio están protegidos de la oxidación por un exceso de oxígeno. Estos agentes siguen estando por tanto disponibles para la reducción del cobalto, que por tanto se transfiere cuantitativamente a la fase de aleación metálica. El calor introducido por el gas de plasma asegura unas condiciones adecuadas de fusión y fluidez para la fase metálica y para la fase de escoria.

60 Utilizando esta técnica, se produce un mezclado intenso de las fases durante el soplado de plasma. Esto acelera ciertamente los fenómenos de transporte, pero también fuerza la inclusión de una etapa de sedimentación o decantación antes de que las fases se golpeen.

La invención se refiere especialmente a un proceso para la separación del cobalto del litio presente en una carga que comprende baterías de iones de litio. Esta carga puede comprender productos relacionados, p. ej., desechos de producción de dichas baterías, baterías de iones de litio en el fin de vida útil o los desechos de baterías correspondientes. Las cargas con baterías de iones de litio normalmente contienen también aluminio metálico y carbono elemental. El proceso comprende las etapas de fundir la carga usando un horno de baño provisto de una antorcha de plasma sumergida para inyectar un gas de plasma que contiene oxígeno a la masa fundida; reducir el cobalto al estado metálico, recogiendo de este modo en una fase de aleación; oxidar el litio, recogiendo de este modo en una fase de escoria; y decantar y separar las fases. Se caracteriza por que las etapas de reducción y oxidación se llevan a cabo simultáneamente.

Por antorcha de plasma sumergida se entiende un generador de plasma no transferido situado por debajo de la superficie del baño fundido en el exterior del horno. Se indica situar la antorcha de plasma cerca del punto de inyección de gas, p. ej., contra una pared lateral, y utilizar un tubo corto o tobera a través de la pared lateral para inyectar el gas de plasma. La antorcha de plasma sumergida se alimenta preferiblemente con aire.

El proceso se lleva a cabo preferiblemente en un horno equipado de forma adicional con un inyector sumergido para inyectar un gas que contiene O₂ a la masa fundida. Esto permite un grado de libertad suplementario para controlar el potencial redox en el horno, especialmente cuando el oxígeno contenido en el gas de plasma no es suficiente para alcanzar una presión parcial adecuada. Esto podría ocurrir cuando se tratan, p. ej., baterías ricas en aluminio. Este inyector puede ser un constituyente separado, como un tubo o tobera, que sopla directamente al baño, o puede estar integrado en la antorcha de plasma alimentada por aire sumergida o en su tobera, p. ej., para soplar gas inerte. El gas que contiene oxígeno puede ser aire, aire enriquecido u O₂ puro. Tanto el gas de plasma como el gas que contiene oxígeno opcional se inyectan, preferiblemente, directamente a la fase de escoria.

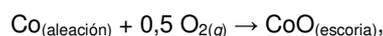
El proceso anterior se ejecuta preferiblemente a una presión de oxígeno objetivo entre 10⁻¹⁸ y 10⁻¹⁴ atm, una condición que puede mantenerse ajustando la entrada de oxígeno al baño. El límite superior impide la formación de óxidos de cobalto y su pérdida en la escoria. El límite inferior asegura que elementos como el aluminio y el carbono se oxiden, participando con ello significativamente en la producción de calor.

El proceso se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de baño entre 1450 y 1650 °C, una condición que puede mantenerse ajustando la energía eléctrica a la antorcha de plasma. El equilibrio térmico no puede alcanzarse de forma general mediante la oxidación de elementos presentes en la carga metalúrgica útil (es decir, excluyendo adiciones tales como flujos, agentes reductores y combustible). Debe suministrarse entonces calor adicional. Como se ha explicado anteriormente, la adición de agentes reductores clásicos o de combustible junto con el oxígeno no es especialmente eficaz en las condiciones fuertemente reductoras necesarias para mantener el cobalto fuera de la escoria. Sin embargo, se ha descubierto que es adecuado un generador de plasma eléctrico, incluso cuando se alimenta con un gas que contiene oxígeno, como el aire. De hecho, la cantidad de oxígeno introducida con el aire del plasma permanece en, o está por debajo del, límite superior consistente con la PO₂ buscada.

El proceso anterior es especialmente adecuado para tratar cargas relativamente concentradas de baterías de iones de litio en donde las baterías de iones de litio o sus desechos representen más de 80 % de la carga metalúrgica neta, excluidos flujos, agentes reductores y combustible.

Un horno de baño para llevar a cabo el proceso descrito anteriormente puede contener un baño fundido hasta un nivel definido, está equipado con una antorcha de plasma alimentada por aire para inyectar gas de plasma en la masa fundida a través de un primer punto de inyección, y con un inyector para inyectar gas que contiene oxígeno a la masa fundida a través de un segundo punto de inyección, estando situados ambos puntos de inyección por debajo de dicho nivel definido.

El nivel de oxidación deseado se define mediante la PO₂. Esta cantidad puede determinarse analizando los gases directamente por encima del baño fundido; sin embargo, esta medición es propensa a errores de muestreo. La PO₂ también puede derivarse de la distribución de metales entre la escoria y la aleación. Dado que el cobalto es el elemento más relevante con respecto al proceso descrito, resulta útil recurrir a la reacción:



definiendo la constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{CoO}}}{a_{\text{Co}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}$$

Según los datos termodinámicos, esta constante asciende a 1681 a la temperatura de trabajo típica de 1500 °C. Cuando se busca un 0,1 % de CoO en la escoria, y asumiendo un 40 % de Co en la aleación, puede obtenerse una PO₂ de 2.10⁻¹² atm. Teniendo en cuenta las actividades en vez de las concentraciones, y proporcionando un margen industrial, deberá buscarse un límite superior de 10⁻¹⁴ atm.

El límite inferior de 10^{-18} atm viene dictado por el deseo de oxidar elementos como el carbono, aluminio y litio, para de este modo recuperarlos en la escoria.

5 Ejemplo

La invención se ilustra con el siguiente ejemplo. El aparato comprende un horno de baño equipado con una antorcha de plasma eléctrica sumergida para inyectar gases calientes, y con una boquilla sumergida para inyectar un gas de oxígeno puro.

10 Las portable rechargeable Li-ion (baterías de iones de litio recargables portátiles gastadas - PRB) se introducen en la parte superior de la masa fundida a una velocidad de 1 tonelada/h. Junto con las baterías son necesarios flujos para mantener la escoria líquida incluso aunque el aluminio de las baterías se convierta en escoria de Al_2O_3 . Para ello se añaden 150 kg/h de arena y 300 kg/h de caliza, lo que corresponde a una relación adecuada de CaO a SiO_2 de aproximadamente 1. Dado que la reducción de los niveles de cobalto a niveles subporcentuales en la escoria requiere una presión parcial de oxígeno muy baja de aproximadamente 10^{-14} atm, solo puede inyectarse una cantidad limitada de oxígeno. Hemos observado que para este lote particular, 235 Nm^3 de O_2 por tonelada de baterías satisface este criterio de PO_2 . Dado que el equilibrio térmico del horno es negativo a 1 tonelada/h de PRB y 235 Nm^3/h , se requiere una fuente de energía adicional. Por lo tanto, se opera una antorcha de plasma eléctrica sumergida a 500 Nm^3/h de aire como plasma de gas, generando aproximadamente 1,3 MW de entalpía neta. Una tobera separada proporciona 130 Nm^3/h de oxígeno al baño, lo que, añadido al oxígeno en el gas de plasma completa el total requerido de 235 Nm^3/h . La temperatura del baño se controla de 1450 a 1650 °C, ajustando la energía eléctrica de la antorcha de plasma. A intervalos regulares, la aleación y la escoria son compactadas después de una etapa de decantación de aproximadamente 5 minutos.

25 La Tabla 1 muestra el balance de materiales del proceso. Se obtiene una concentración de cobalto adecuadamente baja en la escoria, mientras que el litio y el aluminio y se oxidan y convierten en escoria completamente.

Tabla 1: Fases de entrada y salida del proceso por horas

	Masa (Kg)	Cu (%)	Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)
Entrada								
Baterías	1000	8	4	11	12	9		
Arena	150						100	
Caliza	300							56
Salida								
Aleación	364	22	11	28	33			
Escoria	586	<0,05	<0,05	0,9	<0,05	29	30	28

30

REIVINDICACIONES

- 5
1. Proceso para la separación de cobalto del litio presente en una carga que comprende baterías de iones de litio o desechos de baterías, que comprende las etapas de:
- fundir la carga utilizando un horno de baño equipado con una antorcha de plasma sumergida para inyectar un gas de plasma que contiene oxígeno en la masa fundida;
 - definir y mantener una presión parcial de oxígeno en el baño donde el cobalto se reduzca al estado metálico y pase a una fase de aleación, y donde el litio se oxide y pase a la fase de escoria;
 - decantar y separar las fases;
- 10
- caracterizado por que las** etapas de reducción y oxidación se llevan a cabo simultáneamente.
- 15
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde dicho horno está equipado con un inyector sumergido para inyectar un gas que contiene O₂ en la masa fundida.
- 20
3. Proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en donde se mantiene una temperatura objetivo del baño de entre 1450 y 1650 °C ajustando la energía eléctrica a la antorcha de plasma.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde se mantiene una presión parcial de oxígeno objetivo del baño entre 10⁻¹⁸ y 10⁻¹⁴ atm ajustando la entrada de oxígeno a la masa fundida.
- 25
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las baterías de iones de litio o sus desechos suponen más de 80 % del total de la carga metalúrgica, excluidos los formadores de escoria.