

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 050**

51 Int. Cl.:

C22B 23/02	(2006.01)
C22B 7/00	(2006.01)
C22B 26/12	(2006.01)
H01M 10/54	(2006.01)
C22B 9/00	(2006.01)
C22B 5/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2010 PCT/EP2010/005840**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11035915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010 E 10760608 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2480697**

54 Título: **Proceso de fusión para la valorización de metales procedentes de baterías de iones de Li**

30 Prioridad:

25.09.2009 EP 09012195
05.10.2009 US 272529 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VERSCHEURE, KAREL;
CAMPFORTS, MIEKE y
VAN CAMP, MAURITS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 768 050 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 de fusión para la valorización de metales procedentes de baterías de iones de Li

5 La invención descrita se refiere a un proceso de reciclado para recuperar metales procedentes de las baterías de iones de Li.

10 Los HEV (hybrid electric vehicles [vehículos eléctricos híbridos]) o EV (electric vehicles [vehículos eléctricos]) se basan en baterías recargables de alto rendimiento. Aunque las baterías NiMH (nickel-metal hydrides [níquel-hidruro metálico]) han sido las predominantes hasta la actualidad, de una forma general se espera que las baterías de iones de Li prevalezcan en el futuro cercano. Esto es especialmente cierto para los electric vehicles (vehículos eléctricos – EV), donde una alta densidad de energía gravimétrica de las baterías incorporadas es fundamental para el éxito.

15 Por lo tanto, se proyecta que cantidades considerables de baterías de iones de Li (H)EV lleguen al mercado de reciclado en los próximos años. Estas podrían ser tanto baterías agotadas como residuos de fabricación. Dichas baterías contienen metales valiosos, tales como Cu, Ni, Mn y Co, que se pueden reciclar tanto desde un punto de vista económico como ecológico. Ni, Mn y Co suelen estar presentes en forma oxidada.

20 En la actualidad, la mejor tecnología disponible para el reciclado de baterías (H)EV es la tecnología de lecho compactado de cúpula, donde las baterías junto con fundentes y coque se funden en un eje para formar una escoria fundida y un lingote de Co. Este proceso, descrito en el documento EP-A-1589121, garantiza una elevada recuperación de metales superior al 97 % para Co, Ni y Cu. Su principal ventaja es que las celdas no desmanteladas se pueden tratar con seguridad: como la velocidad de calentamiento en el eje es baja, los gases que se desprenden dentro de las celdas pueden escapar lentamente, evitando de este modo cualquier tipo de liberación explosiva de los gases. Indudablemente, las explosiones de las baterías son una amenaza importante de las baterías de los vehículos, ya que las celdas individuales pueden ser mucho mayores que las celdas que se encuentran habitualmente en los dispositivos electrónicos portátiles.

30 Este proceso en cúpula sin embargo tiene también numerosos inconvenientes.

El consumo de coque es muy alto, lo que equivale a 30-40 % de la alimentación. Esta cantidad de coque es necesaria para llevar a cabo la reducción, y también para mantener el lecho compactado suficientemente poroso. Además, es difícil evitar la segregación por tamaños en el eje, lo que produce una mayor caída de presión en el lecho compactado. También se arrastran grandes cantidades de partículas finas junto con los gases, dando como resultado problemas en la cámara de bolsas.

El objetivo de la presente invención es superar estos problemas utilizando un proceso de fusión en baño donde la alimentación se introduce directamente en un baño fundido.

40 El proceso inventado está especialmente bien adaptado para el tratamiento de cargas metalúrgicas constituidas principalmente por baterías de iones de Li. La invención se refiere a un proceso para la recuperación de Co a partir de baterías de iones de Li que también contienen Al y C que comprende las etapas de:

- proporcionar un horno de baño provisto de medios para inyectar O₂;
- 45 - proporcionar una carga metalúrgica que comprende baterías de iones de Li, y al menos 15 % en peso de formadores de escoria, comprendiendo dichos formadores de escoria CaO y, preferiblemente, SiO₂;
- alimentar dicha carga metalúrgica en el horno mientras se inyecta O₂, donde al menos parte del Co se reduce y se recoge en una fase metálica;
- 50 - separar la escoria de la fase metálica mediante colada;

caracterizado porque el proceso se opera en condiciones autógenas proporcionando una fracción de las baterías de iones de Li, expresada como % en peso de la carga metalúrgica, igual o mayor al 153 % - 3,5 (%Al + 0,6 C %), siendo %Al y %C el % en peso de Al y C en las baterías.

55 Esta fórmula implica condiciones de proceso autógenas cuando se funde una mezcla típica de baterías de iones de Li, cuando se usa un horno de producción normal. Posteriormente no se necesita ningún agente o combustible reductor adicional.

60 En una realización preferida, la fracción de las baterías de iones de Li, expresada como % en peso de la carga metalúrgica, es igual o mayor al 181 % - 4,1 (%Al + 0,6 C%), siendo %Al y %C el % en peso de Al y C en las baterías. Esta fórmula implica condiciones de proceso autógenas cuando se funde una mezcla típica de baterías de iones de Li, incluso cuando se usa un horno con pérdidas térmicas elevadas.

65 En una cualquiera o ambas fórmulas anteriores, el factor (%Al + 0,6 C%) será generalmente inferior al 35 %, ya que las baterías de iones de Li con mayores cantidades de Al y/o C no son habituales. El proceso inventado es más adecuado para tratar dichas baterías de iones de Li típicamente disponibles.

Se recomienda realizar la inyección de O₂ usando un quemador de oxi-gas sumergido.

5 Además, es útil utilizar un horno provisto de medios para proporcionar un revestimiento con capacidad de enfriamiento de la escoria.

10 Un horno de baño requiere solo una preparación básica de la carga ya que la morfología de la alimentación es mucho menos crítica que en un horno de eje. Además, la carga de limpieza del gas disminuye notablemente ya que no se necesita una antorcha de plasma adicional para la combustión posterior de los gases de escape con aire secundario. Cuando esto se combina con el conocido principio de la combustión posterior del CO por encima del baño, la eficiencia energética del proceso mejora aún más.

15 Según la invención, cuando se incorpora una cantidad suficiente de baterías de Li a una carga metalúrgica, la carga se convierte en autógena respecto al oxígeno que es el único reactivo. La carga rica en baterías hasta ahora necesaria se puede conseguir en muchos casos de forma práctica. No es necesario ningún coque adicional para garantizar la correcta porosidad de la carga, como es necesario para un alto horno.

20 Se cree que la excelente cinética de reducción y los rendimientos que se obtienen se deben a la proximidad entre el Al metálico y los elementos metálicos oxidados (tales como Co, Ni y Mn) dentro de las propias baterías de Li. Esta característica se conserva, incluso si las baterías se ha procesado previamente, tal como mediante troceado y lixiviación, siempre que el Al y los metales oxidados conserven su proximidad.

25 Las baterías, tales como las que se encuentran en dispositivos portátiles se pueden alimentar tal cual están al horno, es decir, sin dismantelar ni trocear. El riesgo de explosión se mitiga, a continuación, ya que las celdas individuales son suficientemente pequeñas. Sin embargo, la alimentación directa de baterías o paquetes de baterías (H)EV puede necesitar medidas adicionales de protección en el horno, en particular el uso de revestimientos de enfriamiento. De hecho, los revestimientos de enfriamiento son conocidos por proteger los ladrillos refractarios de los hornos contra el ataque químico. Sin embargo, también parece adecuado protegerlos contra el ataque mecánico de las baterías que exploten.

30 El Co y Ni reducidos que, junto con el Cu que la mayoría de las veces también está presente en dichas cargas, forman un lingote metálico. Este lingote se puede procesar adicionalmente según las formas conocidas para la separación y recuperación de los metales. El Mn pasa principalmente a la escoria. El Li parcialmente se piroliza y parcialmente se convierte en escoria. El Li se podría recuperar de la escoria o la pirólisis usando procesos conocidos, especialmente si el valor económico de Li aumentara, debido a su mayor consumo mundial.

35 En las baterías de iones de Li, el Al está generalmente presente en su forma metálica; el C está presente, típicamente, en el ánodo de grafito inorgánico, pero también en el material orgánico en y alrededor de las celdas. El C orgánico participa en la reducción y en la entalpía de una forma similar al grafito, lo que permite que la cantidad total de C se tenga en cuenta en la aplicación de la fórmula.

40 Cuando se aplica la fórmula que define la fracción mínima de baterías necesarias para sostener un procesamiento energéticamente eficaz, evidentemente se considera que no es factible un resultado superior al 100 %. Por tanto, se debe proporcionar cierto margen para también abarcar una cantidad razonable (al menos 15 % en peso) de formadores de escoria en la carga metalúrgica. La cantidad precisa depende de forma conocida, principalmente, de los formadores de escoria seleccionados (CaO, posiblemente también SiO₂) y en el contenido de Al de las baterías.

50 Si no se puede alcanzar la fracción mínima de baterías según las fórmulas anteriores, se deben seleccionar baterías que contengan más Al y/o más C. El suplemento de gas y oxígeno adicionales es otra posibilidad, pero esto anularía los principios de economía y ecología de la invención.

La carga puede contener, además de la cantidad relativa necesaria de baterías de iones de Li, también otros componentes, típicamente, baterías NiMH. Los materiales que contienen Al o compuestos orgánicos metálicos son también compatibles, ya que contribuirían al carácter autógeno del proceso.

55 Por "forma oxidada", se entiende no solamente los óxidos, sino también compuestos en donde el metal es un donante de electrones.

60 Por "carga metalúrgica que comprende una fracción de baterías de iones de litio" se entiende una carga que comprende la mencionada cantidad relativa de baterías, bien tal como están, o bien tras el procesamiento físico, tal como después de la dismantelación, troceado y selección mediante flotación.

Las "baterías" pueden ser celdas reales, paquetes de celdas, conjuntos, o su chatarra.

65 Los análisis químicos se expresan como % en peso, basándose en materiales secos.

Se presenta a continuación una descripción más detallada del proceso.

Un lote que consiste en baterías de litio sin procesar, fundentes y otras materias primas que contienen metales valiosos se alimenta a un horno de fusión en baño. El horno consiste en tres zonas, la zona del gas, la zona de la escoria y la zona de aleación. El oxígeno se inyecta en la zona de la escoria.

La carga cae por gravedad en el baño de escoria fundida, que está a aproximadamente 1450 °C. Como resultado, las baterías de Li se calientan rápidamente, pueden detonar, y los residuos reaccionan rápidamente gracias al buen contacto entre los agentes reductores (tales como el electrolito, los plásticos y el Al) y los óxidos (tales como LiCoO₂) en las baterías. La inyección sumergida produce una agitación intensa del baño, lo que a su vez produce también una rápida cinética de reacción.

Solamente una parte minoritaria de los agentes reductores se pierde por evaporación o pirólisis, empleándose eficazmente el contenido de energía de las baterías en la reducción y como fuente de calor. Sin embargo, las baterías en detonación son susceptibles a resquebrajar trozos del material refractario. Por lo tanto, la pared del horno se enfría en la zona de la escoria para formar un revestimiento de enfriamiento. Un revestimiento de enfriamiento consiste en material de proceso solidificado, en este caso principalmente escoria. Este revestimiento de enfriamiento se autorregenera. Por lo tanto, como parte del revestimiento de enfriamiento se deteriora por las explosiones, las capas nuevas crecen rápidamente.

En la zona del gas, todos los CO, H y plásticos volatilizados y electrolitos se someten a una combustión posterior con el aire secundario que entra a través del puerto de alimentación. Como resultado, se evita la formación de dioxinas. Los gases residuales se tratan adicionalmente con un sistema clásico de limpieza de gases.

Al, Si, Ca y parte del Fe y Mn se recogen en la escoria, mientras que la mayoría del Co y Ni (más del 90 % de la entrada), y una gran parte del Fe (más del 60 %) se recogen en la aleación. Tanto la escoria como la aleación se compactan, después de lo cual se procesa un nuevo lote.

De forma típica, el proceso puede tratar todos los tipos de baterías de Li y, dependiendo del contenido de baterías de Li necesario, también otros tipos de materias primas que contienen metales valiosos como Co y Ni o su chatarra. Se añaden CaO y, preferiblemente también, SiO₂, para fundir el Al₂O₃ para obtener una escoria líquida.

Ejemplo 1

La carga basada en iones de Li que se muestra en la Tabla 1 se funde según la invención en un horno pequeño con un diámetro de 1,5 m revestido con ladrillos de cromo-magnesio, teniendo el revestimiento un espesor de 300 mm.

El contenido medio ponderado de Al y C en la fracción de iones de Li se puede calcular como 9,4 y 32,3 % en peso, respectivamente. Según la fórmula preferida, que es de aplicación cuando se usa un horno relativamente pequeño o cuando el horno tiene una elevada pérdida térmica, se necesita un mínimo de 62,9 % de material de iones de Li para mantener la combustión autógena de la carga en este caso.

La alimentación comprende 64,4 % en peso de material de iones de Li. Puesto que esto es algo más que el mínimo necesario, indudablemente el proceso parece ser autógeno. Se obtiene una temperatura del baño de 1450 °C sin coques o gas adicionales. El O₂ se sopla a través de un quemador sumergido a una velocidad de 265 Nm³/h. Por lo tanto, este quemador se utiliza como tobera para el O₂ exclusivamente, es decir, sin inyección simultánea de cualquier tipo de combustible. El combustible, como el CH₄, solamente se utiliza durante la preparación del baño inicial de escoria y durante la colada.

Como parte esencial de la carga metalúrgica, las baterías y los paquetes de baterías que pesan hasta 50 kg se dejan caer en el baño fundido desde una altura de 8 m. El horno se opera de un modo que permite el revestimiento de enfriamiento. El revestimiento de enfriamiento se establece aplicando un enfriamiento intenso en la zona de la escoria, utilizando bloques de cobre de refrigeración por agua de forma conocida. Prácticamente no se observa degradación de la pared del horno a lo largo del tiempo.

Se observa una excelente recuperación de los metales Co, Ni, Cu y Fe sin necesidad de agregar energía.

Tabla 1: Alimentación y productos para el proceso autógeno según la invención

Alimentación	kg	% Co	% Ni	% Cu	% Fe	% Li	% SiO ₂	% CaO	% Al ₂ O ₃	% Al	% C
Baterías de iones de litio	689	15,1	1,5	10	2,0	2,0		0		7	44
Chatarra de iones de litio	294	21,6	13,0			4,1				15	5,0
Baterías NiMH	149	2,5	27,0		25,0						5,5
Arena	134						100				
Caliza	260						4,8	53,3			11,4

ES 2 768 050 T3

Producto											
Escoria	567	0,9	0,1	0,2	0,4	3,9	24,6	22,7	30,0		
Aleación	372	44,2	23,7	17,6	27,8						0,2
Polvo de fundente	24	7,2	3,8	8,7	0	15,0	0,6	13,3	18,4		
Rendimiento	%										
Escoria	58,9	3	1	2	5	86	99,9	97,6	97,5		
Aleación	38,7	96	98	95	95	0	0	0	0		
Polvo de fundente	2,4	1	1	3	0	14	0,1	2,4	2,5		

Ejemplo comparativo 2

La carga basada en iones de Li que se muestra en la Tabla 2 se funde en un horno similar al horno del Ejemplo 1.

5 El contenido de Al y C en la fracción de iones de Li es del 15 y 5 % en peso, respectivamente. Según la fórmula preferida, que es de aplicación cuando se usa un horno relativamente pequeño o cuando el horno tiene una elevada pérdida térmica, se necesitaría un mínimo de 107 % de material de iones de Li para mantener la combustión autógena de la carga en este caso. Evidentemente, esto no es factible, ya que la fracción de material de iones de Li ni siquiera puede aproximarse al 100 %, ya que se necesita al menos algo de arena y/o caliza para mantener una escoria líquida. La alimentación comprende 61,0 % en peso de material de iones de Li, siendo una cantidad superior incompatible con el mantenimiento de una escoria líquida. Esto está por debajo del requisito mínimo para que el proceso sea autógeno. Se obtiene una temperatura del baño de 1450 °C con la adición de 10 410 Nm³/h de CH₄ y 422 Nm³/h de O₂ soplados mediante un quemador sumergido.

15 Se observa una excelente recuperación de los metales Co, Ni, Cu y Fe, pero el elevado requisito de energía (CH₄ y O₂) hace que el proceso sea menos atractivo.

20 Tabla 2: Alimentación y productos para el proceso no autógeno (Ejemplo comparativo)

Alimentación	kg	% Co	% Ni	% Cu	% Fe	% Li	% SiO ₂	% CaO	% Al ₂ O ₃	% Al	% C
Chatarra de iones de litio	1200	21,6	13,0			4,1				15	5,0
Arena	262						100				
Caliza	506						4,8	53,3			11,4
Producto											
Escoria	1146	0,7	0,1			3,7	23,7	21,8	29,0		
Aleación	418	59,6	36,6								0,2
Polvo de fundente	37	7,1	4,2			18,7	0,7	16,7	23,1		
Rendimiento	%										
Escoria	71,6	3	1	2	5	86	99,9	97,6	97,5		
Aleación	26,1	96	98	95	95	0	0	0	0		
Polvo de fundente	2,3	1	1	3	0	14	0,1	2,4	2,5		

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la recuperación de Co a partir de baterías de iones de Li que también contienen Al y C, comprendiendo las etapas de:
- 5
- proporcionar un horno de baño provisto de medios para inyectar O₂;
 - proporcionar una carga metalúrgica que comprende baterías de iones de Li, y al menos 15 % en peso de formadores de escoria, comprendiendo dichos formadores de escoria CaO;
 - alimentar dicha carga metalúrgica en el horno mientras se inyecta O₂, donde al menos parte del
- 10
- Co se reduce y se recoge en una fase metálica;
- separar la escoria de la fase metálica mediante colada;
- caracterizado porque** el proceso se opera en condiciones autógenas proporcionando una fracción de las baterías de iones de Li, expresada como % en peso de la carga metalúrgica, igual o mayor al 153 % -3,5 (%Al + 0,6 C%), siendo %Al y %C el % en peso de Al y C en las
- 15
- baterías.
2. El proceso para la recuperación de Co a partir de baterías de iones de Li según la reivindicación 1, donde la fracción de las baterías de iones de Li, expresada como % en peso de la carga metalúrgica, es igual o mayor al 181 % - 4,1 (Al% + 0,6 C%), siendo (Al% + 0,6 C%) menor del 35 %, siendo %Al y %C el % en peso de Al y C en las baterías.
- 20
3. El proceso para la recuperación de Co a partir de baterías de iones de Li según las reivindicaciones 1 o 2, donde la inyección de O₂ se realiza usando un quemador de oxi-gas sumergido.
- 25
4. El proceso para la recuperación de Co a partir de baterías de iones de Li según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el horno se opera de manera que proporciona un revestimiento con capacidad de enfriamiento de la escoria.