

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 752**

51 Int. Cl.:

C22B 1/06 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2018 E 18170117 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3517641**

54 Título: **Procedimiento para el aprovechamiento de las baterías de litio**

30 Prioridad:

30.01.2018 DE 102018102026

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

24.11.2020

73 Titular/es:

**DUESENFELD GMBH (100.0%)
Rothbergstraße 8
38176 Wendeburg, DE**

72 Inventor/es:

**HANISCH, CHRISTIAN;
ELWERT, TOBIAS y
BRÜCKNER, LISA**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 795 752 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

Procedimiento para el aprovechamiento de las baterías de litio

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para el aprovechamiento de las baterías de litio. De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un sistema de recuperación para procesar baterías de litio.

10 Las baterías de litio son baterías en las que la energía eléctrica se almacena mediante una reacción electroquímica a base de litio. Las baterías de litio son ampliamente utilizadas. El reciclaje de las baterías de litio sigue siendo un problema. Hasta ahora, no ha sido posible recuperar el grafito contenido en los electrodos en una calidad tal que se pueda usar nuevamente en la producción de baterías de litio. La recuperación del litio también causa problemas. La recuperación del cobalto, níquel, manganeso, que puede estar contenido en baterías de litio, en general solo es posible con una pureza tal que no se puede usar económicamente en baterías de litio nuevas. Visto de manera integral, la eficacia del reciclaje de materiales de los procedimientos de reaprovechamiento conocidos es inferior al 50 % en peso con respecto al nivel de consideración de la celda de la batería.

20 A partir del documento US 2004/0028 585 A1 se conoce un procedimiento para recuperar el vanadio de las baterías de polímero de litio metálico. De acuerdo con una variante, en este caso, el material de trituración se mezcla con ácido sulfúrico diluido al 30 por ciento. El vanadio se obtiene a continuación como pentóxido de vanadio a partir de la solución acuosa resultante. Dicho procedimiento solo se puede usar de forma razonable si el contenido de vanadio en el material de trituración es suficientemente alto. Sin embargo, este no es el caso, por ejemplo, en las baterías de iones de litio de uso frecuente. Además, otros componentes metálicos como, por ejemplo, el cobalto, el níquel y el manganeso, solo se pueden extraer con dificultad. No se recomienda el uso de ácido sulfúrico concentrado, entre otras cosas, por razones de seguridad.

25 A partir del documento US 2017/0077564 A1, se conoce un procedimiento para el reaprovechamiento de las baterías de iones de litio, en el que el material de trituración se lixivia con ácido sulfúrico diluido y una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. La desventaja en este caso radica en el hecho de que resulta complejo lograr tasas de recuperación más altas a través de dicho procedimiento.

30 El artículo "Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries [Lixiviación ácida de baterías de iones de litio usadas mixtas]" de Nayl y col., Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10, págs. 3632-3639 también describe un procedimiento de lixiviación de baterías de litio en el que se usa ácido sulfúrico diluido y peróxido de hidrógeno. Se ha descubierto que el grado de lixiviación inicialmente aumenta al aumentar la concentración de ácido sulfúrico y disminuye a partir de 3 M. La concentración más alta examinada es de 4 M.

40 Del documento DE 36 22 105 A1 se conoce un dispositivo para extraer carbonato de litio del mineral, en el que el mineral se calienta inicialmente en forma de choque en un lecho fluidizado a al menos 800 °C y a continuación se desintegra por medio del ácido sulfúrico. Los minerales usados en general no contienen fluoruro, de modo que no se pueden formar compuestos gaseosos fluorados durante la combustión del lecho fluidizado. Por lo tanto, cargar este sistema con baterías de litio trituradas liberaría gases potencialmente peligrosos.

45 A partir del documento CN 106 755 967 A se conoce otro procedimiento para la desintegración de la lepidolita con ácido sulfúrico en una concentración del 70 al 96 % en peso a temperaturas entre 1600 y 1900 °C. Dicho procedimiento tiene un consumo de energía muy alto.

50 El documento CN 106 505 270 A describe un procedimiento para la recuperación de metales a partir de baterías de litio usadas. De acuerdo con el procedimiento, el material de trituración se trata con N,N-dimetilformamida y/o N-metilpirrolidona. El óxido de litio y cobalto se disuelve a continuación por medio de una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno de modo que el cobalto se pueda recuperar después de la precipitación por medio del NaOH o el KOH. En consecuencia, el óxido de cobalto se obtiene por calcinación.

La invención se basa en el objetivo de mejorar el reaprovechamiento de las baterías de litio.

55 La invención resuelve el problema a través de un procedimiento de aprovechamiento de las baterías de litio mediante las etapas de (a) desintegrar el material de trituración, que contiene componentes triturados de electrodos de baterías de litio, con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de desintegración de al menos 100 °C, preferentemente al menos 120 °C, en particular preferentemente al menos 140 °C, de modo que se produzcan gases residuales y un material de desintegración, (b) evacuar los gases residuales y (c) extraer por química húmeda al menos un componente metálico del material de desintegración, en particular al menos un componente metálico (preferentemente dos, tres, cuatro o más componentes metálicos) que se seleccionan de la lista que comprende cobalto, litio, manganeso, níquel y titanio.

65 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención resuelve el problema mediante un sistema de recuperación que tiene las características de la reivindicación 12. El dispositivo de evacuación está especialmente diseñado de modo que sea hermético al fluoruro de hidrógeno. En otras palabras, el fluoruro de hidrógeno no puede escapar al medio

ambiente.

Una ventaja de la invención es que cuando el material de trituración se desintegra con ácido sulfúrico, preferentemente ácido sulfúrico concentrado, el flúor, que puede estar presente en el material de trituración, se puede eliminar por completo. Los compuestos fluorados pueden formar fluoruro de hidrógeno, lo cual es extremadamente problemático desde el punto de vista de la seguridad laboral. El fluoruro de hidrógeno también es altamente corrosivo. Al desintegrar el material de trituración con ácido sulfúrico, el flúor se elimina del material de trituración, de modo que las etapas posteriores del proceso se pueden llevar a cabo con menos precauciones de seguridad y menos desgaste del material. Algunos procedimientos de separación (por ejemplo, procedimientos de separación de membrana, electrodiálisis con membrana bipolar) no se pueden realizar en líquidos con alto contenido de fluoruro, pero son posibles gracias a esta preparación. Además, no puede producirse contaminación por sustancias que contienen flúor, de modo que los otros componentes del material de trituración se pueden recuperar en general con un alto grado de pureza.

También es ventajoso que el grafito de la batería a menudo se pueda recuperar con una pureza tan alta que se pueda usar para la producción de nuevos electrodos.

También resulta ventajoso que el procedimiento se pueda llevar a cabo en general de modo que el litio se recupere con una pureza suficientemente alta como para ser adecuado en la producción de nuevas baterías de litio. Además, el cobalto, el níquel, el manganeso y/o el titanio, en la medida en que están contenidos en el material de trituración, a menudo se pueden recuperar con un alto grado de pureza, lo que permite su uso nuevamente en una batería.

Es particularmente ventajoso que en la mayoría de los casos se pueda lograr una eficacia de reciclaje basada en una celda de batería de más del 50 % en peso.

Cabe señalar que pueden darse, aunque no obligatoriamente, las ventajas mencionadas anteriormente.

Los procedimientos conocidos se centran en la recuperación de cobalto y níquel, ya que representan el mayor valor de material en baterías de litio usadas. Se acepta el hecho de que otros componentes de las baterías de litio usadas como, por ejemplo, el grafito y/o el litio, no puedan recuperarse. La recuperación de flúor tampoco es una prioridad en los procedimientos conocidos, ya que el valor de reventa es relativamente bajo.

Resulta en particular ventajoso que el procedimiento de acuerdo con la invención se pueda diseñar en la mayoría de los casos de modo que tenga un requerimiento de energía considerablemente menor en comparación con los procedimientos pirometalúrgicos. En particular, el procedimiento de acuerdo con un modo de realización preferente no comprende ninguna etapa del procedimiento pirometalúrgico.

A partir del documento DE 10 2015 207 843 A1, se conoce que es ventajoso secar las baterías a baja temperatura después de la trituración para evitar la formación de sustancias organofluoradas. Durante este secado, se eliminan los carbonatos orgánicos que están presentes en los electrolitos. Por lo tanto, los compuestos fluorados permanecen en el material de trituración. De acuerdo con un modo de realización preferente, la desintegración se lleva a cabo, por tanto, sobre un material de trituración que contiene al menos un compuesto fluorado.

En el contexto de la presente descripción, se entiende que un procedimiento para aprovechar las baterías de litio se refiere, en particular, a un procedimiento mediante el cual se recuperan componentes metálicos de las baterías de litio. En este sentido, el procedimiento de acuerdo con la invención es también un procedimiento para extraer componentes metálicos de baterías de litio. Los componentes metálicos son, por ejemplo, metales de litio y/o de subgrupos, en particular metales del sexto, séptimo y octavo subgrupo. Los metales de los subgrupos son preferentemente el manganeso y/o el cobalto y/o el níquel. También resulta ventajoso que se recupere el cobre y/o el titanio.

En el contexto de la presente descripción, se entiende que una batería de litio se refiere en particular a un acumulador en el que la reacción electroquímica implica iones de litio y/o litio y/o un compuesto de litio. Una batería contiene al menos elementos galvánicos.

Las baterías de litio son preferentemente al menos parcialmente baterías de iones de litio. El material de trituración contiene en particular preferentemente al menos 40 por ciento en peso, en particular al menos 60 por ciento en peso, de baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio contienen electrolitos líquidos fluorados, lo que dificulta claramente el aprovechamiento de las baterías de litio.

El contenido de flúor en el material de trituración es preferentemente inferior al 7 por ciento en peso, en particular inferior al 5 por ciento en peso.

El contenido de flúor en el material de trituración es preferentemente al menos 0,5 por ciento en peso, en particular al menos 1 por ciento en peso.

Se entiende en particular que un sistema de recuperación es un dispositivo mediante el cual 1, 2, 3 o más componentes

metálicos de baterías de litio se separan o separarán de otros componentes de la batería de litio, de modo que sea posible un procesamiento adicional.

Las temperaturas que se especifican en la siguiente descripción, siempre se refieren a la temperatura media en el objeto correspondiente. Por ejemplo, la desintegración a una temperatura de desintegración de al menos 50 °C se entiende en particular que significa que la temperatura del material de trituración mezclado con ácido sulfúrico es como promedio de 50 °C. Es irrelevante que puedan existir temperaturas localmente más altas o más bajas. Si no se menciona explícitamente ninguna temperatura, la etapa correspondiente del procedimiento se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente y presión ambiente bajo una atmósfera ambiente.

Se entiende en particular que la desintegración no implica el uso de ácido sulfúrico diluido. En particular, al menos en un punto de la reacción, la concentración de ácido sulfúrico está por encima del 90 %, en particular del 95 %, en particular preferentemente del 98 %.

La desintegración se lleva a cabo en particular de modo que se expulse el flúor como fluoruro de hidrógeno. En particular, la desintegración se lleva a cabo de modo que los componentes fluorados en el material de trituración pasan al gas residual en forma de fluoruro de hidrógeno. En otras palabras, hay tan poca agua en la mezcla del material de trituración y el ácido sulfúrico que existe una concentración de fluoruro soluble en agua por debajo de los 100 miligramos por kilogramo de material de desintegración, en particular por debajo de los 10 miligramos por kilogramo de material de desintegración.

La característica de que el material de trituración se desintegra con ácido sulfúrico concentrado se entiende en particular que significa que la concentración de ácido sulfúrico es tan alta en un intervalo de tiempo cuando se lleva a cabo el procedimiento que se alcanza la concentración de fluoruro soluble en agua por kilogramo de material de desintegración mencionada anteriormente. Para este propósito, la concentración del ácido sulfúrico es de preferentemente al menos 95 %, preferentemente al menos 98 %, cuando se lleva a cabo el procedimiento. En contraste con el uso de ácido sulfúrico no concentrado, el uso de ácido sulfúrico concentrado se relaciona con el hecho de que apenas hay fluoruro contenido en el material de desintegración.

En particular, la desintegración no es lixiviación, ya que la lixiviación siempre se lleva a cabo con un líquido acuoso.

El material de desintegración es en particular sólido. A diferencia de los procedimientos en los que no se usa ácido sulfúrico concentrado, los productos de reacción, es decir, en particular los sulfatos metálicos, no se pueden disolver en agua y permanecer como sólidos.

Se entiende, en particular, como material de trituración, un material que se ha producido a partir de la trituración de baterías de litio o al menos un componente de las baterías de litio, en particular electrodos, y posiblemente del procesamiento posterior, por ejemplo, secado. Después de la trituración, se pueden seguir diversas etapas de separación para separar láminas metálicas trituradas, láminas de plástico o componentes de envoltura de celdas y componentes modulares. Resulta ventajoso que el material de trituración contenga como máximo 10 % en peso, preferentemente como máximo 5 % en peso, de plásticos y/o impurezas metálicas. El material de trituración puede contener componentes en polvo de electrodos de baterías de litio. En una forma más general, también se puede usar material no triturado, en particular material de electrodos, en lugar del material de trituración. Sin embargo, resulta ventajoso que este material de electrodo se triture.

El material de trituración puede ser, en particular, un material que no ha sido sometido a ningún tratamiento pirometalúrgico, que no ha sido en particular calcinado ni quemado. Sin embargo, también sería posible y estaría comprendido en la invención que el material de trituración no se sometiera a ningún tratamiento pirometalúrgico.

La evacuación del gas residual se entiende en particular como el hecho de que el gas residual se conduce al menos predominantemente fuera de la ubicación de la desintegración. Es posible que se aspire el gas residual. El gas residual en general contiene un compuesto fluorado, en particular fluoruro de hidrógeno. Es posible, pero no necesario, que el fluoruro de hidrógeno se elimine del gas residual, en particular por precipitación, preferentemente usando un compuesto de calcio. También es posible que el gas residual se someta a un proceso químico.

La extracción por química húmeda se entiende en particular como el hecho de que se separa una sustancia que es líquida a 1013 hPa y a temperatura ambiente o que es líquida en el estado en el que es agregada al material de desintegración o a una sustancia que resulta del material de desintegración, generando al menos una sustancia que contiene un metal o que es un metal en sí.

El ácido sulfúrico está preferentemente al menos al 90 % de pureza, en particular preferentemente al menos al 95 % de pureza. Sin embargo, es posible agregar un ácido sulfúrico con una concentración más baja al material de trituración. En este caso, la temperatura de desintegración es preferentemente al menos la temperatura necesaria para evaporar tanta agua del ácido sulfúrico como para alcanzar una concentración de al menos el 90 %, en particular al menos el 95 %. Los porcentajes en general se refieren al porcentaje en peso.

La desintegración del material de trituración comprende preferentemente la etapa de mezclar el material de trituración con el ácido sulfúrico. La mezcla puede comprender la pulverización con ácido sulfúrico y/o la mezcla de circulación forzada, por ejemplo, por extrusión, amasado o agitación.

- 5 La temperatura de desintegración es preferentemente más baja que el punto de ebullición del ácido sulfúrico para evitar que el ácido sulfúrico se evapore. La temperatura de desintegración es preferentemente menor que la temperatura de descomposición de aglutinante de un aglutinante a cuyo soporte está unido el material activo. De forma alternativa, la temperatura de desintegración puede ser mayor que la temperatura de descomposición de aglutinante. Esto evita que el aglutinante contamine el grafito. Sin embargo, cabe señalar que es posible, pero no necesario, que el material de trituración contenga un aglutinante apropiado. Las temperaturas en el intervalo de 150 °C a 250 °C son en particular favorables.

- 10 Para evitar la oxidación del grafito, al igual que las otras etapas del procedimiento, la desintegración se puede llevar a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo, nitrógeno o argón. Es posible, pero no necesario, que otras etapas del procedimiento también se lleven a cabo bajo una atmósfera de gas protector.

La desintegración se puede llevar a cabo, tal como en las otras etapas del procedimiento, de forma discontinua o continua.

- 20 De acuerdo con un modo de realización preferente, el material de desintegración contiene como máximo 15 % de agua, en particular menos del 10 % de agua, preferentemente menos del 5 % de agua. Si hay poca agua o no hay agua en absoluto, el flúor se expulsa como fluoruro de hidrógeno, de modo que no queda o queda muy poco compuesto fluorado.

- 25 La desintegración se lleva a cabo preferentemente hasta que la concentración de fluoruro de hidrógeno en el gas residual sea inferior a 0,83 mg por metro cúbico. La concentración de fluoruro de hidrógeno está preferentemente por debajo del umbral de detección. El umbral de detección se refiere en particular a una medición espectrométrica infrarroja. De este modo se asegura que no se pueda liberar una cantidad significativa de fluoruro de hidrógeno en las siguientes etapas del proceso.

- 30 De forma alternativa o adicional, la desintegración se lleva a cabo hasta que una concentración de flúor c_F de fluoruro soluble en agua en el material de desintegración sea inferior a 100 miligramos por kilogramo de material de desintegración, preferentemente inferior a 10 mg/kg y en particular preferentemente inferior al umbral de detección.

- 35 El ácido sulfúrico se agrega preferentemente al material de trituración al menos estequiométricamente, preferentemente superestequiométricamente. Esto significa en particular que se agrega tanto ácido sulfúrico que todos los metales no nobles y el cobre en el material de trituración se pueden extraer y, de acuerdo con un modo de realización preferente, se extraen en una etapa posterior del procedimiento. En particular, se agrega tanto ácido sulfúrico que al menos el 99 por ciento en peso de todos los metales no nobles y el cobre en el material de trituración se disuelven. Cabe señalar al respecto que, incluso con la adición superestequiométrica de ácido sulfúrico, debido a la naturaleza finita de la velocidad de reacción y al equilibrio químico que se establece, pueden quedar residuos metálicos que no han reaccionado con el ácido sulfúrico.

- 40 El ácido sulfúrico concentrado se usa preferentemente en una relación de peso con respecto al peso del material de trituración de como máximo 40 a 1, en particular como máximo de 20 a 1, preferentemente como máximo de 10 a 1. En otras palabras, se agrega un máximo de 40 kilogramos de ácido sulfúrico concentrado por kilogramo de material de trituración.

- 45 Por ejemplo, resulta ventajoso que se añadan al menos 1,8 gramos de H_2SO_4 por gramo de material de cátodo, en particular al menos 1,8 gramos de H_2SO_4 por gramo de material activo de electrodo. El material de cátodo es en particular $LiMO_2$, donde M representa un metal de transición o aluminio. El cátodo es el electrodo que se carga positivamente cuando se descarga.

- 50 El procedimiento comprende preferentemente la etapa de separar el fluoruro de hidrógeno del gas residual, en particular precipitar el fluoruro de hidrógeno a partir del gas residual. Esto se logra, por ejemplo, por medio de un compuesto de calcio, de modo que se forma fluoruro de calcio.

- 55 El procedimiento comprende preferentemente las etapas de lixiviar el material de desintegración y separar el grafito, de modo que se obtenga un líquido crudo. Resulta ventajoso que el procedimiento comprenda la etapa de separar los componentes en polvo de las láminas de metal, piezas de metal y plástico, de modo que se produzca un polvo separado a partir de material activo de electrodo.

La lixiviación se lleva a cabo preferentemente con un líquido acuoso, en particular con agua.

- 60 Una relación en peso de material de desintegración a líquido acuoso es preferentemente de 1:2 a 1:20. La lixiviación se lleva a cabo durante al menos 1 minuto y preferentemente durante un máximo de 10 horas. La separación es

preferentemente una filtración. Sin embargo, también es posible que el grafito se centrifugue o se separe de otra manera. La desintegración con ácido sulfúrico en general asegura que la concentración de metal, en particular de iones metálicos, en el grafito sea tan pequeña que el grafito sea adecuado como electrodo de grafito para la producción de nuevas baterías de litio u otras baterías.

5 Es posible que el procedimiento comprenda las etapas de limpieza del grafito separado, lo cual se puede llevar a cabo, por ejemplo, con agua o un ácido mineral diluido.

10 La limpieza se lleva a cabo preferentemente de forma tan intensa que solo hay < 10 mg/kg de iones metálicos en el agua de lavado. Se ha descubierto que, en procedimientos conocidos, la estructura cristalina del grafito se puede dañar hasta el punto de que no se puede usar como electrodo de grafito. Debido a que, de acuerdo con un modo de realización preferente del procedimiento, no se lleva a cabo la oxidación térmica o por química húmeda antes de la separación del grafito, la estructura cristalina del grafito está tan poco dañada que en general se puede usar nuevamente en las baterías.

15 Durante la lixiviación, el valor de pH se encuentra preferentemente entre -0,7 y 4. La lixiviación se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente, aunque esto no es necesario.

20 El procedimiento comprende preferentemente la etapa de separar el cobre del líquido crudo, de modo que se produzca el líquido crudo descobrizado. Es posible, pero no necesario, que la separación del cobre sea el proceso por química húmeda que tiene lugar inmediatamente después de la lixiviación. En particular, también es posible separar otros metales antes de separar el cobre. En particular, se trata en este caso de una separación selectiva de cobre. La temperatura durante la separación del cobre está preferentemente entre 0 °C y 100 °C. La separación se lleva a cabo preferentemente durante 1 minuto a 720 minutos.

25 La separación puede ser, por ejemplo, una cementación. La cementación da como resultado una reacción electroquímica de los iones de cobre, de modo que se forma cobre elemental. Por ejemplo, la cementación se lleva a cabo con un sustrato que contiene hierro.

30 De forma alternativa, la separación comprende un precipitado. Por ejemplo, el cobre se puede precipitar como sulfuro de cobre. Para este propósito, se agrega una sustancia precipitante al líquido crudo, por ejemplo, una sustancia que contiene azufre. Puede ser, en este caso, bisulfito sódico. En este caso, el sulfuro de cobre se precipita, en particular CuS. Resulta ventajoso que la sustancia precipitante se agregue de forma superestequiométrica, de modo que la concentración de iones de cobre en el líquido crudo no descobrizado es preferentemente inferior a 10 mg por litro, en particular preferentemente inferior a 1 mg por litro.

35 Preferentemente, el procedimiento comprende la etapa de oxidación de iones de hierro y precipitación de hierro. En particular, los iones Fe²⁺ se oxidan a iones Fe³⁺ en el líquido crudo descobrizado. Esto se puede lograr con un agente oxidante, por ejemplo, con un compuesto de oxígeno. El compuesto de oxígeno puede ser, por ejemplo, peróxido de hidrógeno u ozono.

40 La precipitación del hierro se lleva a cabo preferentemente como un hidróxido. A través de la precipitación se obtiene un líquido puro.

45 Resulta en particular ventajoso que se precipite el aluminio, preferentemente en forma de hidróxido. Además, resulta ventajoso que se precipite el titanio presente, preferentemente en forma de óxido de titanio.

50 La precipitación del hierro y/o aluminio y/o titanio se lleva a cabo preferentemente mediante la adición de NaOH, Na₂CO₃, KOH, MgO o hidróxido de amonio.

Cabe señalar que el término "líquido puro" solo pretende indicar que metales como el hierro, así como, si corresponde, el cobre, el aluminio y el titanio, considerados impurezas, han sido eliminados. En particular, el término líquido puro no debe dar ninguna indicación de la concentración de otras sustancias.

55 Se entiende que la característica referente al uso de un compuesto de oxígeno para la oxidación significa que el oxígeno cambia su número de oxidación en la reacción redox. De forma alternativa, un compuesto que contiene oxígeno, pero que no cambia su número de oxidación en la reacción redox, se puede usar, por ejemplo, como agente oxidante.

60 La oxidación continúa preferentemente hasta que el potencial electroquímico esté entre 0,8 y 1,4 voltios en base al electrodo de hidrógeno normal. En este intervalo de tensión tiene lugar la nomenclatura $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$.

65 El valor de pH durante la oxidación es preferentemente como máximo 8,7. Para la precipitación, el valor de pH es preferentemente al menos 4,3, en particular al menos 4,8. En particular, el valor de pH durante la precipitación es como máximo 8,7, preferentemente como máximo 7,8. De esta forma se consigue que el hierro y/o el aluminio y/o el

titanio se precipiten en una proporción considerable.

El procedimiento comprende preferentemente la extracción con solvente del cobalto. Esto se consigue preferentemente a partir del líquido puro. Resulta en particular ventajoso usar un agente complejante de cobalto para este propósito, por ejemplo, un agente complejante disuelto en un líquido lipofílico. El líquido lipofílico puede ser, por ejemplo, un aceite mineral, por ejemplo, queroseno. Una posibilidad es usar un ácido fosfínico orgánico, por ejemplo Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico).

Preferentemente, el procedimiento comprende la etapa posterior de extracción con solvente del níquel. Esto se consigue preferentemente con un agente complejante de níquel. Resulta ventajoso que la extracción con solvente se lleve a cabo a partir del líquido puro. El agente complejante se disuelve preferentemente en un líquido lipofílico, por ejemplo, en un aceite mineral tal como queroseno.

Resulta ventajoso que el cobalto y el níquel se extraigan del líquido puro mediante un procedimiento de extracción combinado, de modo que se obtenga un líquido enriquecido en cobalto y níquel.

El manganeso se elimina preferentemente a partir de este líquido en una etapa de extracción posterior, en particular mediante la extracción con solvente, preferentemente usando un agente complejante de manganeso.

Para la extracción de níquel o cobalto, por ejemplo, es adecuado el Cyanex 301 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfínico), que se puede usar disuelto en queroseno. El níquel se puede volver a extraer de la fase orgánica cargada usando ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, por ejemplo, y a continuación cristalizarse como cloruro de níquel o sulfato de níquel. El cobalto se puede también, por ejemplo, volver a extraer de la fase orgánica cargada usando ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico, y a continuación cristalizarse como cloruro de cobalto o sulfato de cobalto. Por medio del ácido clorhídrico y/o el ácido sulfúrico, el manganeso también se puede volver a extraer de la fase orgánica cargada, y a continuación, se puede cristalizar el cloruro de manganeso y/o el sulfato de manganeso. De forma alternativa, el manganeso se puede precipitar, por ejemplo, como carbonato.

Se obtiene un líquido objetivo eliminando el cobalto, el níquel y/o el manganeso. El litio se precipita preferentemente a partir del líquido objetivo. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, agregando un fosfato, por ejemplo, fosfato de sodio, o un carbonato, por ejemplo, carbonato de sodio. La precipitación del litio se lleva a cabo preferentemente a un pH de 7 a 14.

Si el líquido puro no contiene cobalto ni níquel ni manganeso, el litio se precipita a partir del litio puro (28). Este es el caso si, por ejemplo, solo se usan baterías de fosfato de hierro y litio para la fabricación del material de trituración.

El material de trituración comprende preferentemente material de electrodo en polvo hecho de baterías de iones de litio. A partir de las baterías de iones de litio trituradas, se separan las láminas de electrodos triturados, las láminas de separación, otras láminas, los materiales de envoltura de la celda, así como los componentes de la periferia del módulo de la batería, de modo que se produce material activo de electrodo en polvo.

El material de trituración se obtiene preferentemente mediante la trituración de baterías y la inactivación posterior del material de trituración crudo obtenido de ese modo a través del secado. Resulta en particular ventajoso que la trituración se lleve a cabo bajo una atmósfera de gas inerte y/o al vacío. Si la trituración se lleva a cabo al vacío, la presión es preferentemente como máximo de 300 hPa. Una temperatura es preferentemente como máximo 100 °C, preferentemente como máximo 80 °C. De esta forma se evita la formación de sustancias fluororgánicas. El flúor permanece en el material de trituración y, como se describe anteriormente, se expulsa a través de su desintegración con ácido sulfúrico.

De acuerdo con un modo de realización preferente, después de la inactivación, las láminas del colector de corriente metálicas trituradas, las láminas de separación de los componentes de la envoltura de la celda y los componentes del módulo se separan, de modo que se obtiene el material de trituración.

Las baterías se descargan previamente y/u obtienen preferentemente desmontando sistemas de baterías o módulos de baterías.

En un sistema de recuperación de acuerdo con la invención, el reactor es preferentemente un horno rotativo o un mezclador de circulación forzada calentado. Esto asegura una mezcla estrecha de ácido sulfúrico con el material de trituración. El reactor recibe, por ejemplo, un control o regulación de la temperatura mediante los cuales la temperatura de la mezcla de material de trituración y ácido sulfúrico se lleva a la temperatura de desintegración y se mantiene a la misma. También es posible que la desintegración se lleve a cabo de forma discontinua, por ejemplo, en un horno de cámara.

De acuerdo con un modo de realización preferente, el sistema de recuperación comprende un dispositivo de lixiviación para lixiviar el material de desintegración en un medio acuoso.

El sistema de recuperación posee preferentemente un separador de flúor para separar el fluoruro de hidrógeno. Por ejemplo, el fluoruro de hidrógeno se puede precipitar. Sin embargo, también es posible que el fluoruro de hidrógeno se derive para una reacción con otra sustancia, por ejemplo, una sustancia orgánica.

- 5 Resulta ventajoso que el sistema de recuperación esté diseñado de forma móvil. En otras palabras, es posible mover el sistema de recuperación sin tener que desmontarlo. El sistema de recuperación está dispuesto preferentemente en un contenedor de 20 pies o en un contenedor de 40 pies.

- 10 El transporte de material de trituración es a menudo arriesgado porque contiene sustancias inflamables y compuestos de flúor. Por lo tanto, existe un riesgo, posiblemente pequeño y por tanto tolerable, de incendio por la liberación de fluoruro de hidrógeno. Por lo tanto, resulta ventajoso que el electrolito, los componentes de la celda, las láminas de electrodos y el polvo de electrodo se separen de forma descentralizada. Por lo tanto, resulta ventajoso que el sistema de recuperación presente un sistema de procesamiento de baterías para triturar las baterías de litio, como se describe en el documento DE 10 2015 207 843 A1. Por tanto, es posible, pero no necesario, que el reactor de un dispositivo de suministro de ácido sulfúrico y el de un dispositivo de evacuación, así como cualquier otro dispositivo que se mencione en las reivindicaciones, estén diseñados de forma móvil, y estén dispuestos preferentemente juntos en un contenedor de 20 pies o en un contenedor de 40 pies.

- 20 Un dispositivo de recuperación de grafito presenta un dispositivo de separación de grafito, en particular un filtro, para separar el grafito, y está dispuesto en una dirección de flujo de material detrás del reactor.

- 25 De acuerdo con un modo de realización preferente, el dispositivo de recuperación de grafito comprende un dispositivo de lavado para lavar la solución cáustica adherida del grafito. Este dispositivo de lavado está preferentemente diseñado para lavar la solución cáustica con un líquido acuoso.

- El sistema de recuperación comprende preferentemente un detector de flúor para detectar compuestos fluorados, en particular fluoruro de hidrógeno. El detector de flúor es preferentemente un medidor de fluoruro de hidrógeno para medir la concentración de fluoruro de hidrógeno en el gas residual.

- 30 De acuerdo con un modo de realización preferente, el sistema de recuperación comprende una unidad de control que está conectada al detector de flúor y está diseñada para controlar automáticamente el reactor de modo que mantenga la temperatura de desintegración hasta que la concentración de flúor, en particular la concentración de fluoruro de hidrógeno en el gas residual esté por debajo de un valor límite predeterminado.

- 35 De acuerdo con un modo de realización preferente, el sistema de recuperación comprende un separador de precipitado para separar, en particular filtrar, compuestos de Cu o Cu precipitados.

- 40 Resulta ventajoso que el sistema de recuperación presente un dispositivo de extracción con solvente para extraer cobalto, manganeso y/o níquel, el cual está dispuesto detrás del dispositivo de recuperación de grafito en la dirección de flujo de material.

- 45 El sistema de recuperación también posee preferentemente un separador de precipitado de Fe/Al/Ti para separar, en particular filtrar, compuestos precipitados de hierro y/o aluminio y/o titanio. El separador de precipitado de Fe/Al/Ti está dispuesto preferentemente en la dirección de flujo de material detrás del horno rotativo y delante de un dispositivo de extracción con solvente opcional.

A continuación, se explicará la invención más detalladamente en relación con los dibujos adjuntos. Estos muestran:

- 50 Figura 1 un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la invención y
 Figura 2 una vista esquemática de un sistema de recuperación de acuerdo con la invención,
 Figura 3 un diagrama de flujo para un procedimiento de acuerdo con la invención para procesar material de trituración sin cobalto, níquel y manganeso,
 55 Figura 4 el diagrama de flujo de un procedimiento para procesar material de trituración que contiene manganeso, sin cobalto ni níquel y
 Figura 5 un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la invención para material de trituración que contiene cobalto, sin níquel ni manganeso,
 60 Figura 6 un diagrama de flujo para el procesamiento de material de trituración sin manganeso que contiene cobalto y níquel.

- 65 La figura 1 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la invención. Primero, se proporciona material de trituración, por ejemplo, en forma de material activo de electrodo triturado. Esto puede hacerse, por

ejemplo, por medio de un procedimiento que se describe en el documento DE 10 2015 207 843 A1. En particular, es posible que las baterías se trituren primero, de modo que se obtenga material de trituración crudo. En una etapa posterior, el material de trituración crudo se inactiva por secado, de modo que se obtiene el material de trituración crudo inactivado.

La inactivación es preferentemente un secado. El secado se lleva a cabo, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inerte o al vacío. Resulta ventajoso que la presión sea como máximo de 300 hPa y la temperatura durante el secado sea como máximo de 80 °C. De esta manera se obtiene el material de trituración 10 que ya no puede reaccionar en un grado significativo electroquímicamente, debido a la demasiada baja proporción de ebullición ligera del electrolito.

Después de la inactivación, el material activo del electrodo se separa del material de trituración crudo de acuerdo con un modo de realización preferente del procedimiento. Se trata preferentemente de una combinación de tensión mecánica, separación magnética, separación de metales no ferrosos, tamizado y separación por densidad. Resulta ventajoso usar un tamiz de chorro de aire, ya que los granos de separación más finos dan como resultado un tamiz más limpio.

Este material de trituración 10 se mezcla con ácido sulfúrico 12. La mezcla puede ser, por ejemplo, el resultado de una agitación por medio de un agitador. Sin embargo, también es posible que la mezcla sea una mera adición. Esto es posible en particular si el material de trituración 10 está ubicado en un reactor en forma de horno rotativo. También es posible que el material de trituración y el ácido sulfúrico se mezclen entre sí, en un recipiente de reacción, preferentemente de acero. El material de trituración mezclado obtenido de este modo se introduce a continuación en un reactor, en particular en un horno rotativo.

El ácido sulfúrico 12 tiene preferentemente al menos el 95 % de pureza. El material de trituración 10 y el ácido sulfúrico 12 se llevan a una temperatura de desintegración T_A , que es, por ejemplo, al menos $T_A = 140$ °C, en particular al menos 150 °C. Si se puede determinar un valor de pH, este es inferior a 1,5 para la mezcla de material de trituración y ácido sulfúrico. En general, sin embargo, el contenido de agua de la mezcla es demasiado bajo para determinar el valor de pH.

La desintegración produce gas residual 14, que contiene en particular fluoruro de hidrógeno HF. La desintegración se sigue llevando a cabo hasta que el contenido de un compuesto fluorado, en particular un contenido de fluoruro de hidrógeno, esté por debajo de un umbral predeterminado de, por ejemplo, 0,83 mg por metro cúbico en una prueba comparativa discontinua en un recipiente sin adición continua de material en el gas residual 14. Esto se verifica por medio de un detector de flúor 15, que mide continuamente una concentración de flúor.

Si la desintegración se lleva a cabo en un procedimiento por lotes, la desintegración se realiza hasta que el contenido de un compuesto de flúor, en particular un contenido de fluoruro de hidrógeno, esté por debajo de un umbral predeterminado de, por ejemplo, 0,83 mg por metro cúbico.

De forma alternativa o adicional, la desintegración se lleva a cabo hasta que una concentración de flúor c_F de fluoruro soluble en agua en el material de desintegración sea inferior a 100 miligramos por kilogramo de material de desintegración, preferentemente inferior a 10 mg/kg y en particular preferentemente inferior al umbral de detección. En otras palabras, el tiempo de permanencia del material de trituración 10 y del ácido sulfúrico 12 se selecciona de modo que el material de trituración tenga una concentración de flúor c_F de fluoruro soluble en agua que no exceda los valores mencionados.

Se produce además el material de desintegración 16, que se puede considerar de forma aproximada como libre de flúor. El material de desintegración 16 se mezcla con agua 18 y de este modo se lixivia. La lixiviación puede tener lugar en el mismo recipiente en el que se llevó a cabo la desintegración del material de trituración, aunque esto no es necesario. También es posible, por ejemplo, que el material de desintegración se llene en un recipiente que preferentemente ya contiene agua. La lixiviación tiene lugar a un valor de pH de -0,7 a 4 y preferentemente sin suministro o evacuación de calor activo.

Después de la lixiviación, el grafito 20 se separa por medio de un dispositivo de separación de grafito 22. En el presente caso, el dispositivo de separación de grafito 22 es un filtro con un tamaño de poro de como máximo 15 micras, preferentemente como máximo 10 micras. Resulta ventajoso que el tamaño de poro sea de al menos 0,5 micras.

El grafito 20 se puede limpiar en una etapa posterior del procedimiento, por ejemplo con agua, un alcohol, un disolvente orgánico o un ácido mineral, de modo que se obtenga el electrodo de grafito. El electrodo de grafito es un grafito adecuado para la producción de electrodos, en particular para baterías de litio. De este modo se obtiene un líquido crudo 24.

El cobre metálico Cu se obtiene del líquido crudo 24, por ejemplo, por cementación. Para este propósito, por ejemplo, el hierro metálico se pone en contacto con el líquido crudo 24, de modo que los iones de hierro se disuelven y el cobre se precipita de forma metálica.

De forma alternativa, el cobre se separa como sulfuro de cobre. Esto se consigue, por ejemplo, por precipitación mediante la adición de bisulfito sódico NaHS. El líquido crudo descobrizado 26 se obtiene mediante la separación del cobre. Este tiene un valor de pH en el intervalo de 0 a 4, por ejemplo un pH igual a 1.

5 Los iones Fe^{2+} en el líquido crudo descobrizado 26 se oxidan posteriormente a iones Fe^{3+} . En el presente caso, esto se realiza mediante la adición de peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Sin embargo, también se puede usar otro agente oxidante. El valor de pH del líquido crudo descobrizado es inferior a 4,3 antes de la oxidación. Esta etapa se lleva a cabo preferentemente sin suministro o evacuación de calor activo.

10 En una etapa posterior, el hierro, el aluminio y posiblemente el titanio se precipitan en forma de hidróxido. Para este propósito, el valor de pH se incrementa a un valor entre 4,3 y 8,7. Esto se lleva a cabo agregando hidróxido de sodio y a continuación, separando, en particular filtrando o centrifugando, el precipitado resultante. Además de los hidróxidos separados, se obtiene de este modo un líquido puro 28. El níquel y el cobalto se extraen del líquido puro mediante extracción con solvente. En el presente caso, esto se consigue por medio del Cyanex 301, que se disuelve en un disolvente orgánico, en general queroseno.

15 La figura 1 muestra que dos etapas de extracción con solvente están anidadas una dentro de la otra. Primero, el cobalto y el níquel se extraen usando Cyanex 301, que se disuelve en queroseno. Mediante la remoción con ácido, en particular ácido clorhídrico o sulfúrico, se obtiene una solución 30 que contiene níquel y cobalto. Después de una separación adicional, estos se cristalizan por separado uno del otro por medio del Cyanex 272.

20 Cuando se menciona aquí o en general en la descripción, el nombre de un metal, por ejemplo manganeso, se hace referencia básicamente a los metales en su forma elemental, así como a los compuestos que contienen este metal, en general, incluidos los iones metálicos. La afirmación de que se extraen manganeso, cobalto y níquel también significa que se eliminan los iones de manganeso, cobalto y níquel y dichos compuestos, en particular también los iones, que contienen manganeso, cobalto y níquel.

25 Al extraer cobalto y níquel, se obtiene un líquido objetivo 32 que contiene manganeso. El valor de pH del líquido objetivo 32 puede estar entre -0,7 y 10,5.

30 Hay (al menos) tres alternativas para el procesamiento posterior del líquido objetivo 32. De acuerdo con una primera alternativa, el manganeso se elimina del líquido objetivo 32 que contiene manganeso mediante extracción con solvente. Esto se puede conseguir, por ejemplo, usando D2EHPA, que se disuelve en queroseno.

35 De acuerdo con una segunda y tercera alternativa, el manganeso se elimina por precipitación, por ejemplo mediante la adición de hidróxido de sodio. De acuerdo con una tercera alternativa, la precipitación se puede llevar a cabo mediante la adición de carbonato de sodio.

40 Al eliminar el manganeso se crea un líquido objetivo 34. Este líquido contiene iones de litio como un componente importante. El litio se precipita a partir del líquido objetivo 34. Esto se consigue usando carbonato de sodio, por ejemplo. Una temperatura ventajosa es como máximo 30 Kelvin por debajo del punto de ebullición del líquido objetivo 34 y preferentemente por encima de 50 °C.

45 Opcionalmente, el carbonato de litio se lava con agua a 50-100 °C, preferentemente a 80-100 °C, y/o etanol.

Resulta ventajoso que se lleve a cabo una etapa de concentración antes de la precipitación, de modo que se aumente la concentración de litio. De forma alternativa, el litio se puede precipitar como fosfato de litio, por ejemplo, se puede agregar para ello fosfato de sodio.

50 La concentración se puede conseguir, por ejemplo, mediante ósmosis inversa y/o evaporación.

55 La figura 2 muestra una vista esquemática de un sistema de recuperación 36 de acuerdo con la invención para procesar baterías de litio, en el presente caso en forma de material de trituración 10, el cual se fabrica a partir de baterías de litio. De forma alternativa, también es posible que el material del electrodo, que no tiene que ser triturado, se procese en el sistema de recuperación. En el presente caso, el sistema de recuperación 36 comprende un reactor 40 en forma de horno rotatorio, en el que el material de trituración 10 se desintegra con ácido sulfúrico 12. El material de trituración 10 y el ácido sulfúrico 12 se mezclaron previamente entre sí en un mezclador 42. El mezclador 42 es ventajoso pero innecesario. El ácido sulfúrico 12 se suministra por medio de un dispositivo de suministro de ácido sulfúrico 43, que puede ser, por ejemplo, un dispositivo de dosificación que comprende un recipiente de ácido sulfúrico y una válvula controlable. Sin embargo, también es posible que el ácido sulfúrico 12 se vierta desde un recipiente.

60 El sistema de recuperación 36 comprende un dispositivo de evacuación 44 en forma de un tubo de gas residual, que se puede conectar a un generador de vacío, de modo que el gas residual 14 sea aspirado desde el reactor 40. De forma alternativa, es posible que la sobrepresión que se genera en el reactor 40 empuje el gas residual 14 a través del dispositivo de evacuación 44. El dispositivo de evacuación 44 puede tener un depurador para lavar el fluoruro de hidrógeno. Por ejemplo, el gas residual 14 se pone en conexión con un compuesto de calcio en este depurador, por

ejemplo con una solución acuosa que contiene iones de calcio, de modo que el fluoruro de hidrógeno se lava en el gas residual 14. Por supuesto, también son concebibles otros procedimientos para eliminar el fluoruro de hidrógeno del gas residual 14. También es posible que el gas residual 14 se suministre por medio del dispositivo de evacuación 44 a un reactor en el que el fluoruro de hidrógeno reacciona con, por ejemplo, una sustancia orgánica.

La concentración de flúor c_F se detecta por medio del detector de flúor 15.

Un dispositivo de lixiviación 46 está dispuesto en la dirección de flujo de material M detrás del reactor 40, en el que el material de trituración 16 se lixivia, por ejemplo, con agua.

Un dispositivo de recuperación de grafito 48 está dispuesto en la dirección de flujo de material M detrás del dispositivo de lixiviación 46 y, en el presente caso, solo presenta el dispositivo de separación de grafito 22 en forma de filtro. No se muestra un dispositivo de lavado opcional para lavar la solución alcalina adherida del grafito. También es posible llenar primero el grafito en un recipiente de transporte y lavar la solución alcalina adherida después de su transporte a otra ubicación.

Un extractor de cobre 50 está dispuesto detrás del dispositivo de recuperación de grafito 48 en la dirección de flujo de material M. De acuerdo con una primera alternativa, el extractor de cobre comprende un recipiente 52 para cementar el cobre después de agregar hierro, en particular en forma de láminas de hierro o limaduras de hierro, así como un separador de material precipitado 54 para separar compuestos de cobre seleccionados. El separador de material precipitado 54 puede ser, por ejemplo, un filtro. El tamaño de poro del filtro es preferentemente inferior a 50 micras y al menos 1 micra.

De acuerdo con un modo de realización alternativo, el separador de material precipitado está diseñado para separar el sulfuro de cobre y el recipiente 52 sirve para hacer reaccionar el líquido crudo 24 con NaHS, de modo que el sulfuro de cobre se precipite.

Un separador de material precipitado de Fe/Al/Ti 56 está dispuesto en la dirección de flujo de material detrás del extractor de cobre 50, en el que se agrega un agente oxidante 58 al líquido crudo descobrizado 26. Esto se puede llevar a cabo en un primer recipiente 60.1. La solución obtenida se transfiere a continuación a un segundo recipiente 60.2, por ejemplo, mediante bombeo. Se agrega un hidróxido, en particular un hidróxido alcalino, en este segundo recipiente 60.2. Por ejemplo, se agrega hidróxido de sodio. De esta manera, el aluminio, el hierro y posiblemente el titanio se precipitan como hidróxido u óxido hidrogenado. El precipitado se elimina por medio de un separador de partículas 62 conectado aguas abajo en la dirección de flujo de material. El separador de partículas 62 está formado, por ejemplo, por un filtro que puede tener un tamaño de poro máximo de 15 micras.

El líquido puro resultante 28 se suministra a un dispositivo de extracción con solvente 64, que comprende un dispositivo de extracción con solvente de Co/Ni 66. Este comprende una pluralidad de recipientes de reacción 38.1, 38.2, ..., que están conectados entre sí como se muestra en la figura 2. La estructura de un dispositivo de extracción con solvente se conoce de la técnica anterior y, por lo tanto, no se explica en detalle. De este modo se obtiene el líquido objetivo 32 que contiene manganeso.

El líquido objetivo 32 se alimenta a un dispositivo de extracción con solvente de manganeso 70, que genera el líquido objetivo 34.

De acuerdo con una alternativa, el líquido objetivo 32 que contiene manganeso se suministra a un segundo reactor de precipitación 72, en el que el manganeso se precipita como hidróxido de manganeso después de la adición de un hidróxido, en particular un hidróxido alcalino tal como el hidróxido de sodio.

De acuerdo con una tercera alternativa, el líquido objetivo 32 que contiene manganeso se suministra a un reactor de precipitación 74. En el manganeso después de la adición de un carbonato, en particular después de la adición de carbonato de sodio, se precipita o se separa como carbonato de manganeso.

El litio se precipita en los recipientes respectivos como carbonato agregando carbonato de sodio o como fosfato agregando fosfato de sodio. Es posible que el sistema de recuperación 36 presente un concentrador 74 para eliminar el agua del líquido objetivo 34 para facilitar la precipitación.

La figura 3 muestra un diagrama de flujo para un procedimiento de acuerdo con la invención para procesar material de trituración sin cobalto, níquel y manganeso y/o material de electrodo. Se puede ver que el procedimiento corresponde al procedimiento de acuerdo con la figura 1, en el que se omiten las etapas relacionadas con la extracción de cobalto, níquel y manganeso.

La figura 4 muestra un diagrama de flujo para el procesamiento de material de trituración y/o material de electrodo que contiene manganeso sin cobalto y sin níquel. Para la extracción de manganeso, solo se muestra la variante con la extracción con solvente. Las alternativas para eliminar el manganeso que se muestran en las figuras 1 y 2 también son posibles para el procedimiento de acuerdo con la figura 4 y representan modos de realización preferentes.

La figura 5 muestra el diagrama de flujo de un procedimiento para procesar material de electrodo y/o de trituración que contiene cobalto sin níquel y sin manganeso.

5 La figura 6 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la invención para material de electrodo y/o de trituración que contiene cobalto y níquel y sin manganeso.

Lista de referencias

10	material de trituración	60	recipiente
12	ácido sulfúrico	62	separador de partículas
14	gas residual	64	dispositivo de extracción con solvente
15	detector de flúor		dispositivo de extracción con solvente de
		66	Co/Ni
16	material de desintegración	68	recipiente de reacción
18	agua		dispositivo de extracción con solvente de
		70	Mn
20	grafito	72	reactor de precipitación
22	dispositivo de separación de grafito	74	concentrador
24	líquido crudo		
26	líquido crudo descobrizado		
28	líquido puro	C _F	concentración de flúor
30	solución	T _A	temperatura de desintegración
32	líquido objetivo que contiene manganeso	M	dirección de flujo de material
34	líquido objetivo		
36	sistema de recuperación		
38	material de electrodo		
40	reactor		
42	mezclador		
43	dispositivo de alimentación de ácido sulfúrico		
44	dispositivo de evacuación		
46	dispositivo de lixiviación		
48	dispositivo de recuperación de grafito		
50	extractor de cobre		
52	recipiente		
54	separador de material precipitado		
56	separador de material precipitado de Fe/Al/Ti		
58	agente oxidante		

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aprovechamiento de las baterías de litio, con las etapas de:
 - (a) desintegrar el material de trituración (10), que contiene componentes triturados de electrodos de baterías de litio, con ácido sulfúrico concentrado (12) a una temperatura de desintegración (T_A) de al menos 100 °C, en particular al menos 140 °C, de modo que se produce gas residual (14) y un material de desintegración (16),
 - (b) evacuar el gas residual (14) y
 - (c) extraer por química húmeda al menos un componente metálico del material de desintegración (16).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la desintegración se lleva a cabo de modo que los componentes fluorados en el material de trituración pasan al gas residual en forma de fluoruro de hidrógeno.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la desintegración se lleva a cabo hasta que la concentración de fluoruro soluble en agua (cF) en el material de desintegración (16) sea inferior a 100 mg/kg, en particular inferior a 10 mg/kg.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el ácido sulfúrico (12) se usa al menos estequiométricamente durante la desintegración.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la etapa de: separar el fluoruro de hidrógeno del gas residual (14).
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por las etapas de:
 - (a) lixiviar el material de desintegración (16), en particular con un líquido acuoso, y
 - (b) separar, en particular, filtrar el grafito (20) de modo que se obtenga un líquido crudo (24).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por** la etapa de:
separar el cobre del líquido crudo (24), de modo que se forma el líquido crudo descobrizado (26).
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por** las etapas de:
 - (a) oxidar iones Fe^{2+} en el líquido crudo descobrizado (26) a iones Fe^{3+} , en particular por medio de un compuesto de oxígeno, y
 - (b) precipitar hierro y/o aluminio y/o titanio, en particular como hidróxido, de modo que se obtenga un líquido puro (28).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por** las etapas de:
 - (a) extraer con solvente el cobalto, en particular por medio de un agente complejante de cobalto, y/o
 - (b) extraer con solvente el níquel, en particular por medio de un agente complejante de níquel, y/o
 - (c) eliminar el manganeso, en particular extraer con solvente el manganeso por medio de un agente complejante de manganeso,
de modo que se obtenga un líquido objetivo (34).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por** la etapa de:
 - (a) precipitar el litio del líquido objetivo (34) si el líquido puro (28) contiene cobalto, níquel y/o manganeso y
 - (b) precipitar el litio del líquido puro (28) si el líquido puro no contiene ni cobalto ni níquel ni manganeso.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** las etapas de:

- (a) triturar las baterías de modo que se obtenga el material de trituración crudo, e
- (b) inactivar el material de trituración crudo por secado de modo que se obtenga el material de trituración (10).

5 **12.** Sistema de recuperación (36) para procesar baterías de litio, con

- (a) un reactor (40), en particular un mezclador de circulación forzada calentado o un horno rotativo, para desintegrar el material de trituración (10), que contiene componentes triturados de electrodos de las baterías de litio, con ácido sulfúrico concentrado (12) a una temperatura de desintegración (T_A) de al menos 50 °C,
- (b) un dispositivo de suministro de ácido sulfúrico (43) para suministrar ácido sulfúrico (12) al material de trituración (10) y
- (c) un dispositivo de evacuación (44) que está dispuesto para evacuar el gas residual (14) del reactor (40),

caracterizado por

un dispositivo de recuperación de grafito (48) que presenta

- (i) un dispositivo de separación de grafito (22), en particular un filtro para separar el grafito (20), y
- (ii) un dispositivo de lavado para lavar la solución alcalina adherida del grafito, y
- (iii) que está dispuesto en una dirección de flujo de material detrás del reactor (40).

30 **13.** Sistema de recuperación (36) de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por**

- (a) un separador de material de precipitado (54) para separar, en particular filtrar, compuestos de Cu o Cu precipitados y/o
- (b) un separador de material precipitado de Fe/Al/Ti (56) para separar, en particular filtrar, compuestos precipitados de hierro y/o aluminio y/o titanio y/o
- (c) un dispositivo de extracción con solvente (64) para
 - (i) extraer con solvente el cobalto, en particular el líquido puro (28), en particular por medio de un agente complejante de cobalto, y/o
 - (ii) extraer con solvente el níquel, en particular el líquido puro (28), en particular por medio de un agente complejante de níquel, y/o
 - (iii) eliminar el manganeso, en particular el líquido puro (28), en particular extraer con solvente el manganeso por medio de un agente complejante de manganeso,

que está dispuesto detrás del dispositivo de separación de grafito (22) en la dirección de flujo de material.

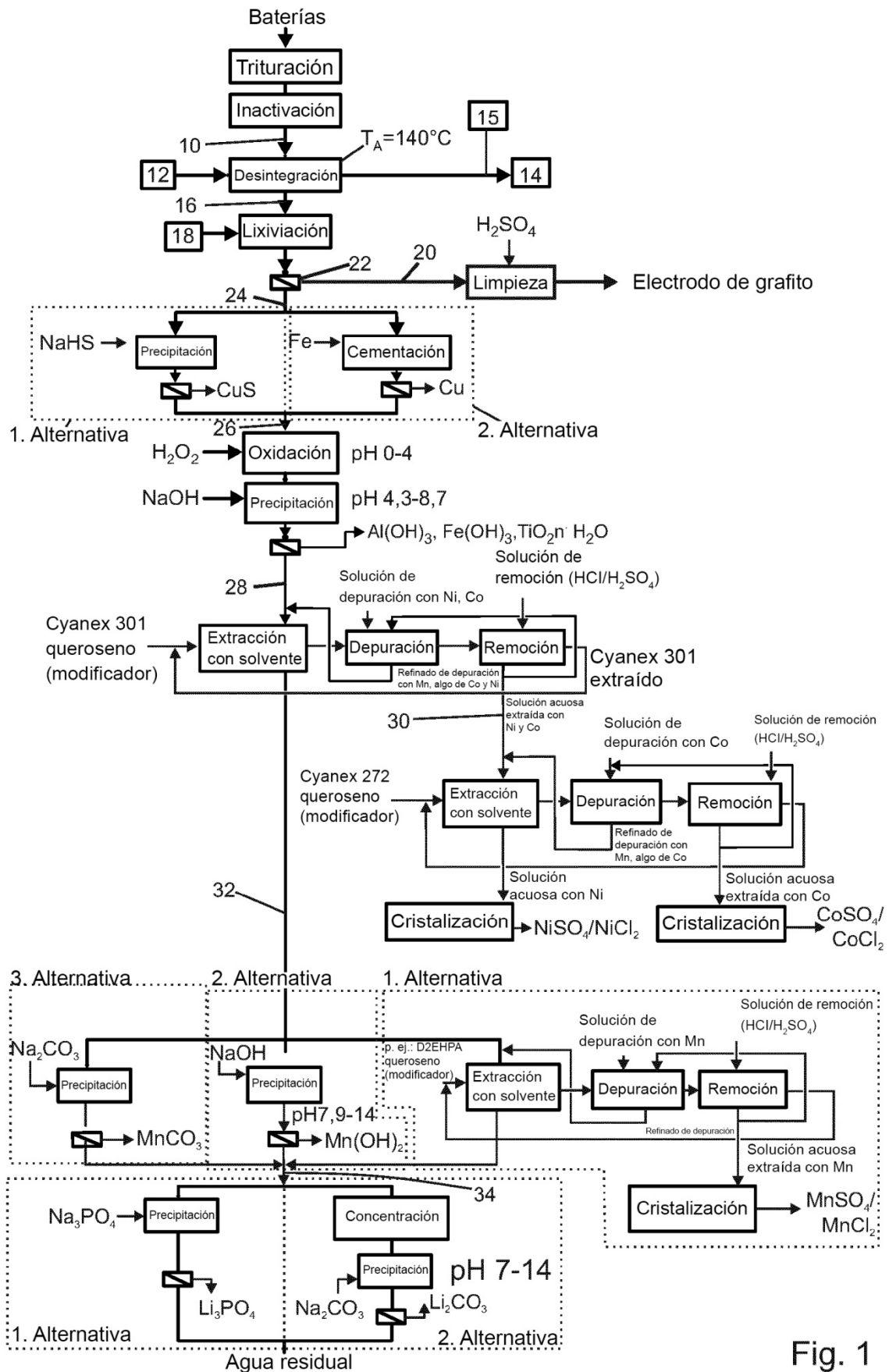


Fig. 1

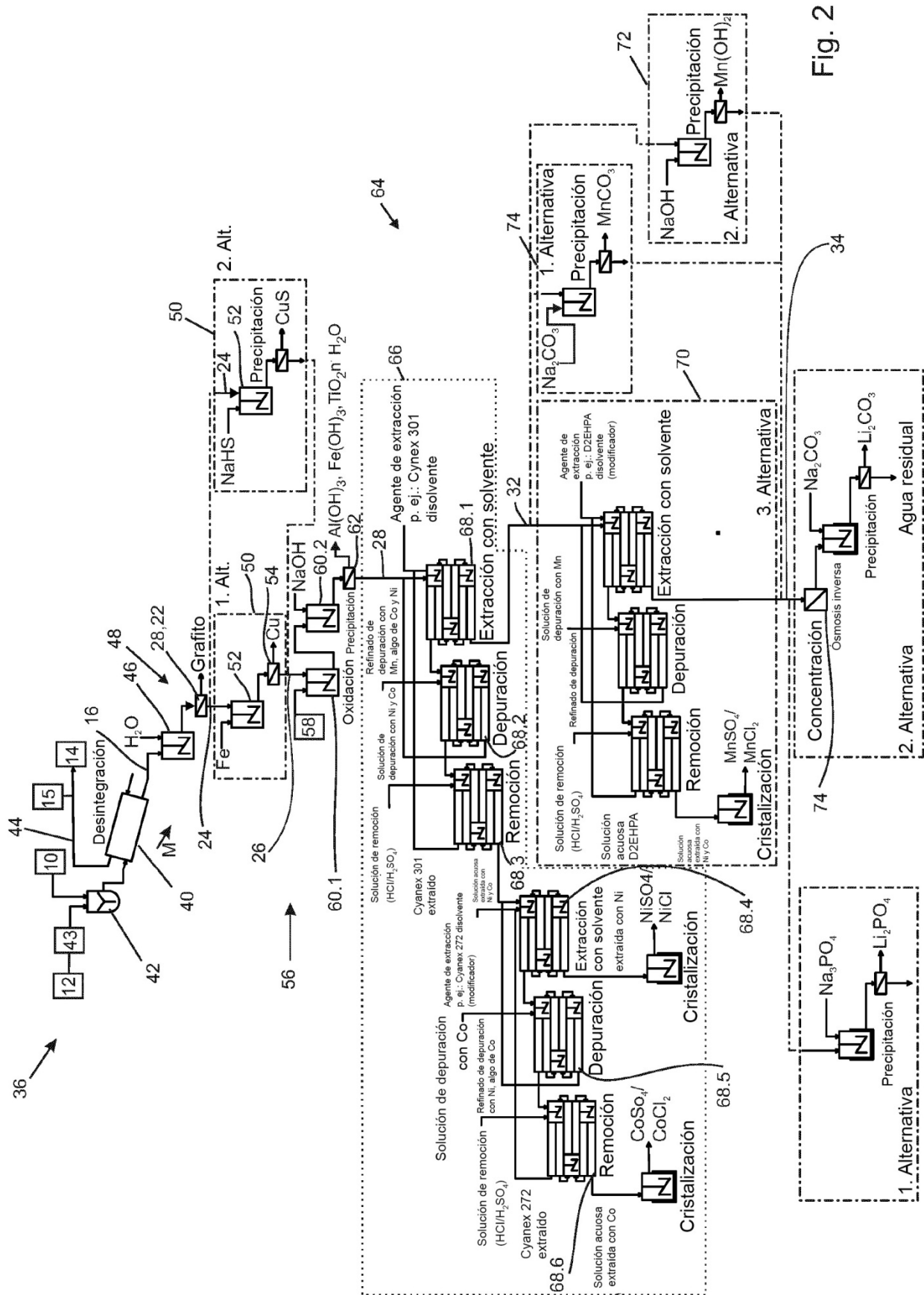


Fig. 2

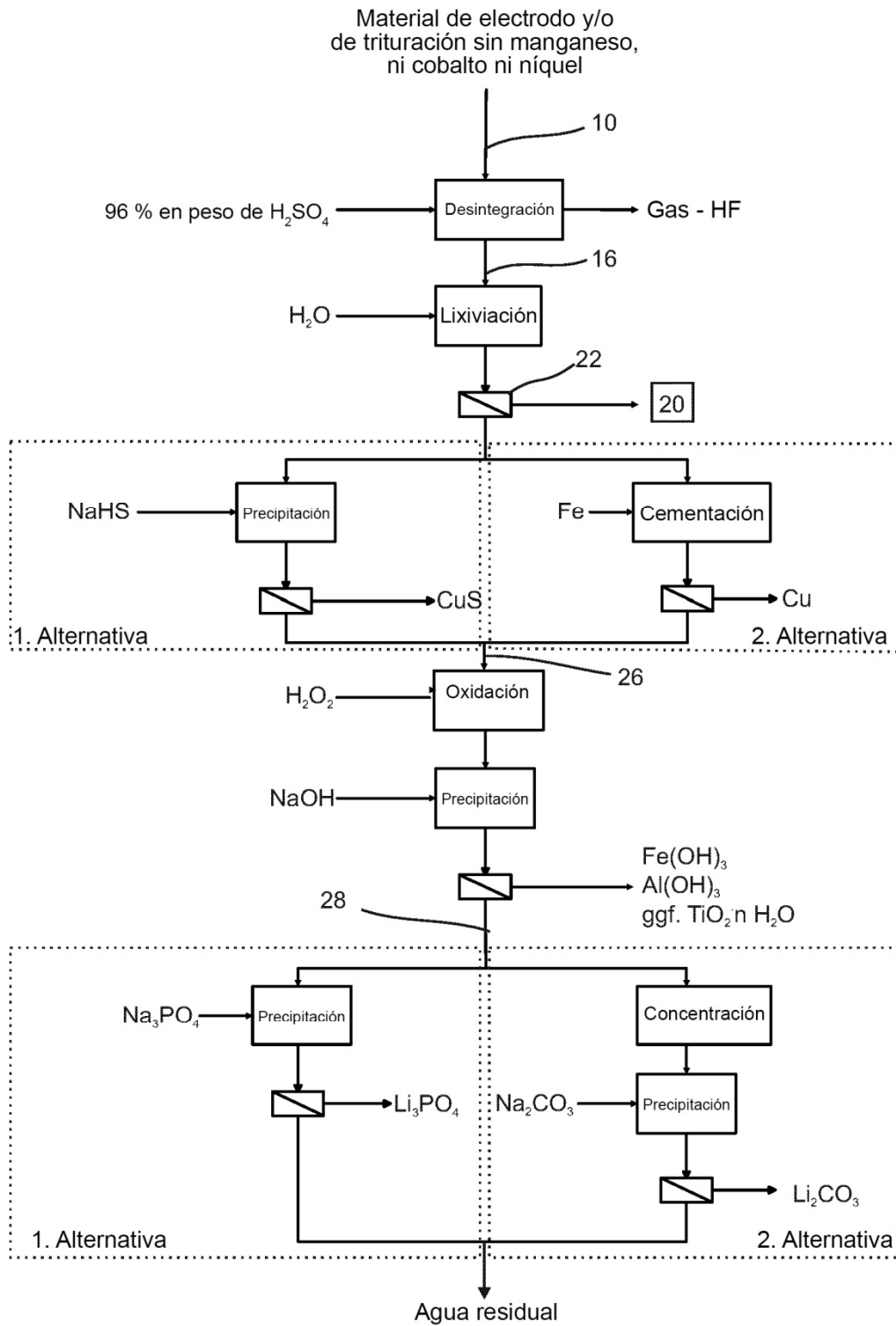


Fig. 3

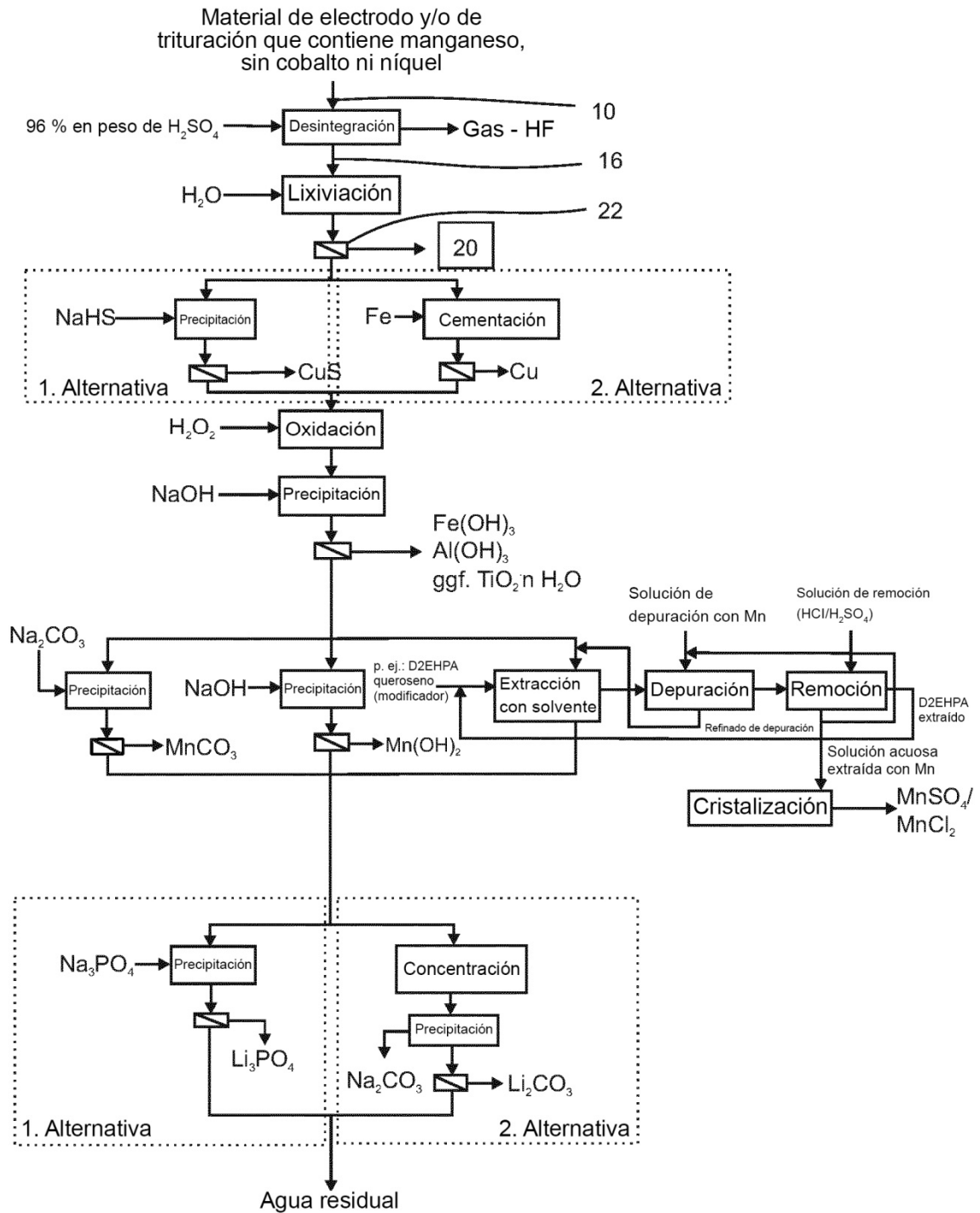


Fig. 4

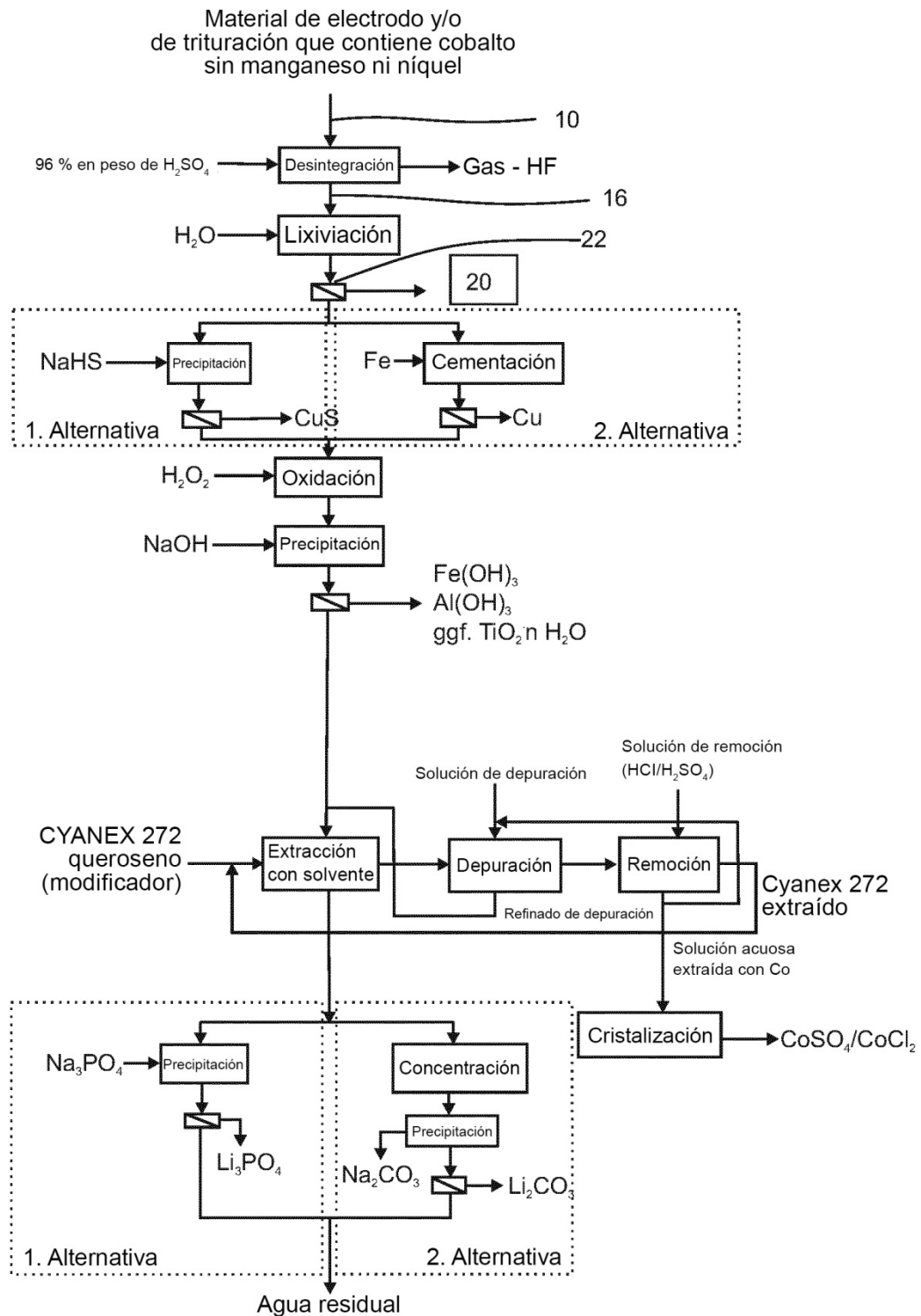


Fig. 5

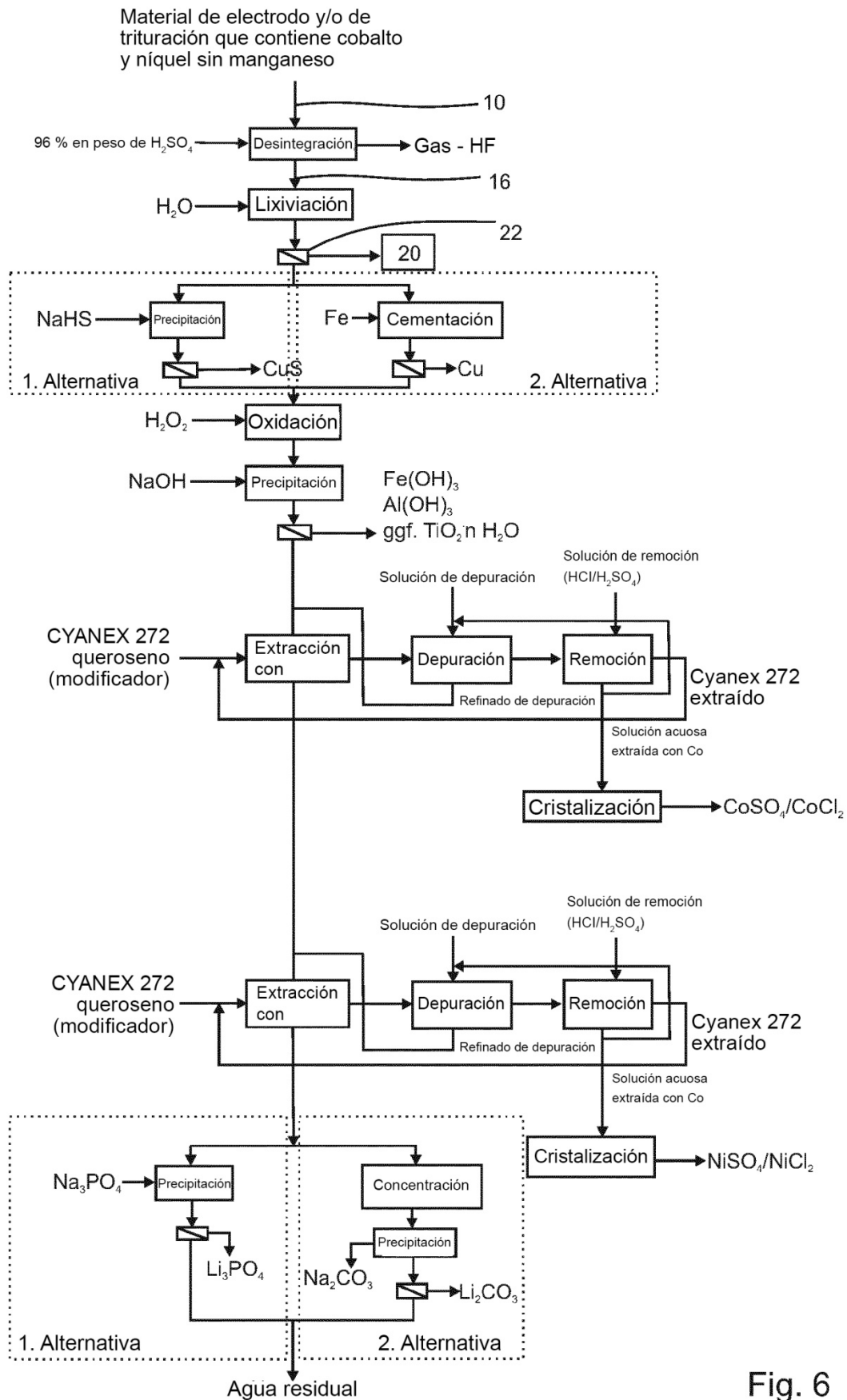


Fig. 6