

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 62709 A1** (51) Cl. internationale : **C22B 26/12; C22B 15/0069; H01M 10/54; C22B 7/00**
- (43) Date de publication : **31.05.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **62709**
- (22) Date de Dépôt : **12.05.2022**
- (30) Données de Priorité : **06.09.2021 CN 202111036546.9**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/092490 12.05.2022**
- (71) Demandeur(s) :
- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District, Foshan City, Guangdong 528137 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410600 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 018 Jinsha East Road, Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600 (CN)**
- (72) Inventeur(s) : **YU, Haijun ; XIE, Yinghao ; ZHANG, Xuemei ; LI, Changdong ; LI, Aixia**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**

(54) Titre : **PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE LITHIUM À PARTIR D'UNE BATTERIE AU LITHIUM-ION**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'extraction de lithium à partir d'une batterie au lithium-ion, comprenant les étapes suivantes consistant à : mettre en contact une poudre d'électrode positive d'une batterie au lithium-ion dans de l'acide chlorhydrique pour la lixiviation ; filtrer pour obtenir un lixiviat ; éliminer le cuivre et le fer du lixiviat ; introduire du sulfure d'hydrogène gazeux pour la réaction ; réaliser une séparation solide-liquide pour obtenir un premier résidu de filtre et un premier filtrat ; ajouter du permanganate de potassium dans le premier filtrat, et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un deuxième résidu de filtre et un deuxième filtrat ; réaliser une pyrolyse par pulvérisation sur le deuxième filtrat pour obtenir des particules solides ; laver les particules solides avec de l'eau pour obtenir une solution de lavage ; collecter un gaz résiduaire généré par

pyrolyse par pulvérisation après pulvérisation d'eau, et mélanger celui-ci avec la solution de lavage pour obtenir une solution de sel de lithium. Dans la présente invention, la poudre d'électrode positive est lixiviée par de l'acide chlorhydrique pour obtenir un lixiviat d'acide chlorhydrique, ensuite, du cuivre et des impuretés de fer dans le lixiviat sont éliminés de manière séquentielle, du cobalt de nickel est précipité à l'aide de sulfure d'hydrogène, du permanganate de potassium est ajouté pour précipiter les ions de manganèse, le magnésium d'aluminium dans la solution est converti en un oxyde par pyrolyse par pulvérisation, et le sel de lithium est séparé. L'ensemble du procédé de réaction ne nécessite pas d'extraction de solvant organique, ce qui permet de réduire la perte de lithium.

Abrégé

La présente invention concerne un procédé d'extraction de lithium à partir de batteries au lithium usagées, qui comprend les étapes suivantes : lixiviation de la poudre d'électrode positive de la batterie au lithium usagée dans de l'acide chlorhydrique, et obtention d'une solution de lixiviation par filtration ; éliminer le cuivre et le fer de la solution de lixiviation, puis introduire du sulfure d'hydrogène gazeux pour la réaction et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir le premier résidu de filtre et le premier filtrat ; ajouter du permanganate de potassium au premier filtrat et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un deuxième résidu de filtre et un deuxième filtrat ; effectuer une pyrolyse par pulvérisation sur le deuxième filtrat pour obtenir des particules solides et du gaz résiduaire, laver les particules solides avec de l'eau pour obtenir une lotion, laver et collecter le gaz résiduaire, puis mélanger le gaz résiduaire avec la lotion pour obtenir une solution de sel de lithium. Dans la présente invention, la poudre d'électrode positive est lixiviée avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir la solution de lixiviation à l'acide chlorhydrique, et du sulfure d'hydrogène est utilisé pour précipiter le nickel et le cobalt après avoir éliminé les impuretés de cuivre et de fer dans la solution de lixiviation dans tour à tour, et du permanganate de potassium est ajouté pour précipiter les ions manganèse afin de générer du dioxyde de manganèse. La pyrolyse par pulvérisation convertit l'aluminium et le magnésium présents dans la solution en oxydes et le sel de lithium est séparé. L'ensemble du procédé de réaction ne nécessite pas d'extraction de solvant organique, ce qui permet de réduire la perte de lithium.

**PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE LITHIUM À PARTIR D'UNE BATTERIE AU
LITHIUM-ION**

5 Domaine de l'invention

[0001] L'invention appartient au domaine technique de la récupération de batteries au lithium usagées, en particulier un procédé d'extraction du lithium à partir de batteries au lithium usagées.

État de la technique

[0002] En raison d'une bonne sécurité, d'une densité énergétique élevée, de la protection de
10 l'environnement et de bonnes performances électrochimiques, les batteries lithium-ion ternaires
sont largement utilisées dans les domaines des produits électroniques, des alimentations mobiles
et des véhicules à énergies nouvelles. Cependant, après plusieurs cycles de charge et de décharge,
le matériau actif de la batterie perdra son activité, ce qui entraînera une diminution de la capacité
de la batterie et la mise au rebut de la batterie. Avec l'utilisation généralisée des batteries
15 lithium-ion, un grand nombre de batteries usagées seront inévitablement générées. S'ils sont jetés
au hasard, cela entraînera une grave pollution de l'environnement. Dans le même temps, le
matériau de l'électrode positive contient une variété de métaux précieux et rares tels que le nickel,
le cobalt et le lithium. Parmi eux, les éléments Ni et Co sont des métaux non ferreux de grande
valeur. Le prix de l'élément Ni peut atteindre 400 000 RMB/tonne au prix le plus élevé, et le prix
20 du cobalt a également augmenté jusqu'à 370 000 RMB/tonne. On peut dire que le recyclage des
déchets de batteries lithium-ion est non seulement vert et respectueux de l'environnement, mais
qu'il génère également d'énormes rendements. Par conséquent, du point de vue de la protection
de l'environnement et du recyclage des ressources, il est très important de choisir un procédé
approprié pour éliminer les piles usagées.

[0003] À l'heure actuelle, de nombreuses recherches ont été menées sur la récupération des
métaux précieux contenus dans les déchets de batteries lithium-ion. Un procédé de recyclage
traditionnel consiste à adopter un processus de lixiviation acide. Tout d'abord, la batterie
lithium-ion usagée doit être démontée pour obtenir de la poudre d'électrode positive, puis le
métal précieux est lixivié avec un acide fort. Le métal est traité avec un agent oxydant tel que

H₂O₂ et un agent réducteur Na₂SO₃. Une fois la solution purifiée, des solutions pures de nickel, de cobalt et de sels de manganèse sont obtenues par un processus d'extraction de solution. Enfin, le métal est récupéré par séparation élémentaire, ou une certaine quantité de solutions de sulfate de nickel, de sulfate de cobalt et de sulfate de manganèse est ajoutée proportionnellement pour
5 former une réserve de précurseur du matériau d'électrode positive régénéré. Bien que le procédé soit simple à mettre en œuvre, son efficacité est très faible et une grande quantité d'eaux usées serait générée, ce qui entraînerait une pollution de l'environnement et poserait également le problème d'un faible taux de récupération du Li. D'un autre côté, il existe une exigence élevée en matière de teneur en impuretés dans les matériaux des batteries. Les batteries lithium-ion usagées
10 contiennent du fer, de l'aluminium, du cuivre, du magnésium et d'autres éléments, et la solution de lixiviation doit être purifiée pendant le processus de recyclage des métaux précieux dans la batterie. À l'heure actuelle, le procédé de séparation et de récupération séquentiel des métaux est principalement utilisé, ce qui nécessite un processus long et un coût élevé, et l'extracteur a même la capacité d'extraire le lithium, réduisant ainsi le taux de récupération du lithium. Si la solution
15 de lixiviation est directement utilisée comme précurseur du matériau de l'électrode positive, la récupération du lithium ne serait pas prise en compte. Par conséquent, dans le but d'assurer une récupération complète du nickel, du cobalt et du manganèse, il est nécessaire d'augmenter en même temps le taux de récupération du lithium.

Résumé de l'invention

20 **[0004]** La présente invention vise à résoudre au moins un des problèmes techniques existant dans l'art antérieur mentionné ci-dessus. Pour cette raison, la présente invention propose un procédé pour extraire le lithium des déchets de batteries au lithium.

[0005] Selon un aspect de la présente invention, un procédé d'extraction du lithium à partir de batteries au lithium usagées est proposé, qui comprend les étapes suivantes :

25 **[0006]** S1 : lixiviation de poudre d'électrode positive des batteries au lithium usagées dans de l'acide chlorhydrique, et obtention d'une solution de lixiviation par filtration ;

[0007] S2 : éliminer le cuivre et le fer de la solution de lixiviation, puis introduire du sulfure d'hydrogène gazeux pour la réaction, et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un premier résidu de filtre et un premier filtrat ;

[0008] S3 : ajouter du permanganate de potassium au premier filtrat, et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un deuxième résidu de filtre et un deuxième filtrat ;

[0009] S4 : effectuer une pyrolyse par pulvérisation sur le deuxième filtrat pour obtenir des particules solides et du gaz résiduaire, laver les particules solides avec de l'eau pour obtenir une solution, laver et collecter le gaz résiduaire puis mélanger le gaz résiduaire avec la solution pour obtenir une solution de sel de lithium.

[0010] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, la concentration de l'acide chlorhydrique est de 1,0 à 6,0 mol/L, et le rapport solide-liquide de la poudre d'électrode positive à l'acide chlorhydrique est de 100 à 250 g/L.

[0011] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, du peroxyde d'hydrogène est également ajouté pour participer à la lixiviation. Le peroxyde d'hydrogène peut améliorer le taux de lessivage.

[0012] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, le processus d'élimination du cuivre et du fer consiste à : ajouter de la poudre de fer à la solution de lixiviation pour effectuer une réaction de déplacement, ajouter un agent oxydant et ajuster le pH entre 3,5 et 4,0 une fois la réaction terminée, effectuant une séparation solide-liquide pour éliminer les résidus de cuivre et de fer.

[0013] Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, à l'étape S2, le rapport molaire de la quantité de poudre de fer ajoutée à la teneur en ions cuivre dans la solution de lixiviation est (1,0-1,1):1.

[0014] Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, à l'étape S2, du carbonate de calcium est utilisé pour ajuster le pH. Le carbonate de calcium est bon marché et peut également éliminer les ions fluorure et phosphate tout en ajustant le pH.

[0015] Dans certains modes de réalisation préférés de la présente invention, à l'étape S2, l'agent oxydant est un ou plusieurs parmi le chlore gazeux, le peroxyde d'hydrogène ou l'acide nitrique.

[0016] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, la pression du sulfure d'hydrogène est de 200 à 300 kPa ; de préférence, la température de réaction du sulfure d'hydrogène gazeux introduit est de 65 à 125 °C.

[0017] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, le premier résidu de filtration est un précipité de sulfure de nickel et de cobalt, et le précipité de sulfure de nickel et de cobalt est dissous dans de l'acide sulfurique pour obtenir une solution de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt, qui peut être utilisée comme solution précurseur.

[0018] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S3, le permanganate de potassium est ajouté par titrage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation.

[0019] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la température de pyrolyse par pulvérisation est de 600 à 1 350 °C et la pression du gaz porteur est de 0,1 à 0,3 MPa.

[0020] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, ajouter du carbonate à la solution de sel de lithium pour une réaction afin d'obtenir un précipité de carbonate de lithium ; de préférence, la température de la réaction est de 80 à 95°C. Le carbonate de lithium est utilisé comme source de lithium pour le matériau de l'électrode positive. En outre, la précipitation du carbonate de lithium est également raffinée et purifiée.

[0021] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, il présente au moins les effets bénéfiques suivants :

[0022] 1. Dans la présente invention, la poudre d'électrode positive de la batterie usagée est lixiviée avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir la solution de lixiviation à l'acide

chlorhydrique. Après avoir éliminé les impuretés de cuivre et de fer dans la solution de lixiviation, du sulfure d'hydrogène est utilisé pour précipiter le nickel et le cobalt, et du permanganate de potassium est ajouté pour précipiter les ions de manganèse afin de générer du dioxyde de manganèse. Enfin, l'aluminium et le magnésium contenus dans la solution sont convertis en oxydes par pyrolyse par pulvérisation et le sel de lithium est séparé. L'ensemble du processus de réaction ne nécessite pas d'extraction par solvant organique, ce qui réduit la perte de lithium. Afin de garantir le bon déroulement de la pyrolyse par pulvérisation ultérieure, la présente invention utilise de l'acide chlorhydrique pour lessiver la poudre d'électrode positive. Étant donné que la solution de lixiviation contient du magnésium et de l'aluminium, les agents d'extraction organiques ordinaires ne peuvent pas effectuer de séparation, le sulfure d'hydrogène est utilisé pour précipiter le nickel et le cobalt, et le permanganate de potassium est utilisé pour oxyder les ions de manganèse afin d'obtenir du dioxyde de manganèse, et la pyrolyse par pulvérisation est finalement utilisée. Les caractéristiques volatiles du chlorure d'hydrogène et du chlorure de lithium sont utilisées, et le chlorure d'aluminium et le chlorure de magnésium sont décomposés thermiquement en oxydes et séparés.

[0023] 2. La présente invention présente un processus court et un faible coût de production, le processus d'extraction du solvant organique est omis, la perte de lithium est évitée et le rendement en lithium dans la solution de lixiviation est amélioré.

20 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

[0024] La présente invention sera décrite plus en détail ci-dessous en référence aux dessins et exemples annexés, dans lesquels :

[0025] FIG. La figure 1 est un organigramme du processus de l'exemple 1 de la présente invention.

Description détaillé

[0026] Ci-après, le concept et les effets techniques de l'invention seront clairement et complètement décrits ci-dessous en combinaison avec les exemples de la présente invention, afin de bien comprendre l'objectif, les caractéristiques et les effets. de l' invention. Apparemment, les exemples décrits ne sont que quelques exemples de la présente invention, plutôt que la totalité des exemples. Sur la base des exemples de la présente divulgation, d'autres exemples obtenus par l'homme du métier en partant du principe de ne pas payer de travail créatif appartiennent au champ de protection de la présente divulgation.

Exemple 1

10 [0027] Un procédé d'extraction du lithium à partir de batteries au lithium usagées, en référence à la figure 1, le processus spécifique était :

(1) Lessivage : 100 g de poudre d'électrode positive de batterie au lithium usagée ont été mis dans 1 L d'acide chlorhydrique avec une concentration de 6,0 mol/L, et 100 ml de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés pour lessiver pendant 5 h ; une fois la réaction terminée, elle a été filtrée pour obtenir une solution de lixiviation et un résidu de noir de carbone ;

Détection de solution de lixiviation :

composition	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe
fraction	6.01	36.06	14.38	19.02	0.69	1.52	0.61
massique (g)							

(2) Remplacement de la réduction : de la poudre de fer a été ajoutée à la solution de lixiviation obtenue à l'étape (1), le rapport molaire de la quantité de poudre de fer ajoutée à la teneur en ions cuivre dans la solution de lixiviation était de 1,1:1 ;

(3) Hydrolyse oxydative : une fois la réaction de l'étape (2) terminée, du chlore gazeux a été ajouté et du carbonate de calcium a été ajouté pour ajuster le pH à 3,5-4,0, et des résidus de cuivre et de fer ont été obtenus après séparation solide-liquide ;

(4) Sédimentation du nickel et du cobalt : à une température de 65 à 70 °C, du sulfure

d'hydrogène gazeux a été introduit à une pression de 200 kPa dans le filtrat obtenu à l'étape (3) jusqu'à ce que le nickel et le cobalt soient complètement précipités, et le nickel et le cobalt un précipité de sulfure et un filtrat riche en lithium ont été respectivement préparés après séparation solide-liquide ;

5 (5) Titrage par oxydation : du permanganate de potassium a été ajouté au filtrat riche en lithium obtenu à l'étape (4) par titrage jusqu'à ce que la précipitation ne se produise plus (c'est-à-dire que la solution ne devienne plus incolore après agitation) et que le précipité de dioxyde de manganèse soit séparé. ;

10 (6) Pyrolyse par pulvérisation : le filtrat restant de l'étape (5) a été soumis à une pyrolyse par pulvérisation, la température de pyrolyse par pulvérisation a été contrôlée à 600-700 °C et la pression du gaz porteur à 0,1 MPa pour obtenir des particules solides d'oxyde ;

15 (7) Précipitation du lithium dans l'eau : l'oxyde produit par pyrolyse par pulvérisation à l'étape (6) a été lavé avec de l'eau pour obtenir une solution, et le gaz résiduaire généré par la pyrolyse par pulvérisation a été soumis à un rinçage à l'eau et collecté et mélangé avec la solution pour préparer solution de sel de lithium ;

(8) À une température de 80 à 95 °C, du carbonate a été ajouté à la solution de sel de lithium et le précipité obtenu par séparation était du carbonate de lithium. Après raffinement et purification du carbonate de lithium, du carbonate de lithium pur a pu être obtenu.

20 **[0028]** Le carbonate de lithium raffiné a été pesé à 31,50 g et le rendement en lithium a été calculé à 98,47 %.

Exemple 2

[0029] Un procédé d'extraction du lithium à partir de batteries au lithium usagées, le processus spécifique était :

25 (1) Lessivage : 100 g de poudre d'électrode positive de batterie au lithium usagée ont été mis dans 0.5 L d'acide chlorhydrique avec une concentration de 3,0 mol/L, et 800 ml de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés pour lessiver pendant 6 h ; une fois la réaction terminée, elle a été filtrée pour obtenir une solution de lixiviation et un résidu de noir de carbone ;

Détection du liquide de lixiviation :

Composition	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe
Fraction massique (g)	6.11	35.23	14.21	18.97	0.71	1.49	0.64

(2) Remplacement de la réduction : de la poudre de fer a été ajoutée à la solution de lixiviation obtenue à l'étape (1), le rapport molaire de la quantité de poudre de fer ajoutée à la teneur en ions cuivre dans la solution de lixiviation était de 1,05:1 ;

5 (3) Hydrolyse oxydative : une fois la réaction de l'étape (2) terminée, du chlore gazeux a été ajouté et du carbonate de calcium a été ajouté pour ajuster le pH à 3,5-4,0, et des résidus de cuivre et de fer ont été obtenus après séparation solide-liquide ;

(4) Sédimentation du nickel et du cobalt : à une température de 80 à 90°C, du sulfure d'hydrogène gazeux a été introduit à une pression de 300 kPa dans le filtrat obtenu à l'étape (3)
10 jusqu'à ce que le nickel et le cobalt soient complètement précipités, et le nickel et le cobalt un précipité de sulfure et un filtrat riche en lithium ont été respectivement préparés après séparation solide-liquide ;

(5) Titrage par oxydation : du permanganate de potassium a été ajouté au filtrat riche en lithium obtenu à l'étape (4) par titrage jusqu'à ce que la précipitation ne se produise plus
15 (c'est-à-dire que la solution ne devienne plus incolore après agitation) et que le précipité de dioxyde de manganèse soit séparé ;

(6) Pyrolyse par pulvérisation : le filtrat restant de l'étape (5) a été soumis à une pyrolyse par pulvérisation, la température de pyrolyse par pulvérisation a été contrôlée à 800-900 °C et la pression du gaz porteur à 0,2 MPa pour obtenir des particules solides d'oxyde ;

20 (7) Précipitation du lithium dans l'eau : l'oxyde produit par pyrolyse par pulvérisation à l'étape (6) a été lavé avec de l'eau pour obtenir une solution, et le gaz résiduaire généré par la pyrolyse par pulvérisation a été soumis à un rinçage à l'eau et collecté et mélangé avec la solution pour préparer solution de sel de lithium ;

(8) À une température de 80 à 95 °C, du carbonate a été ajouté à la solution de sel de
25 lithium et le précipité obtenu par séparation était du carbonate de lithium. Après raffinement et

purification du carbonate de lithium, du carbonate de lithium pur a pu être obtenu.

[0030] Le carbonate de lithium raffiné a été pesé à 31,93 g et le rendement en lithium a été calculé à 98,18 %.

Exemple 3

5 **[0031]** Un procédé d'extraction du lithium à partir de batteries au lithium usagées, le processus spécifique était :

(1) Lessivage : 100 g de poudre d'électrode positive de batterie au lithium usagée ont été mis dans 0.8 L d'acide chlorhydrique avec une concentration de 1,0 mol/L, et 120 ml de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés pour lessiver pendant 5 h ; une fois la réaction terminée,
10 elle a été filtrée pour obtenir une solution de lixiviation et un résidu de noir de carbone ;

Détection du liquide de lixiviation :

Composition	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe
Fraction massique (g)	6.09	35.65	14.30	19.00	0.63	1.47	0.53

(2) Remplacement de la réduction : de la poudre de fer a été ajoutée à la solution de lixiviation obtenue à l'étape (1), le rapport molaire de la quantité de poudre de fer ajoutée à la
15 teneur en ions cuivre dans la solution de lixiviation était de 1,1:1 ;

(3) Hydrolyse oxydative : une fois la réaction de l'étape (2) terminée, de l'acide nitrique a été ajouté et du carbonate de calcium a été ajouté pour ajuster le pH à 3,5-4,0, et des résidus de cuivre et de fer ont été obtenus après séparation solide-liquide ;

(4) Sédimentation du nickel et du cobalt : à une température de 85 à 95°C, du sulfure
20 d'hydrogène gazeux a été introduit à une pression de 250 kPa dans le filtrat obtenu à l'étape (3) jusqu'à ce que le nickel et le cobalt soient complètement précipités, et le nickel et le cobalt un précipité de sulfure et un filtrat riche en lithium ont été respectivement préparés après séparation solide-liquide ;

(5) Titrage par oxydation : du permanganate de potassium a été ajouté au filtrat riche en

lithium obtenu à l'étape (4) par titrage jusqu'à ce que la précipitation ne se produise plus (c'est-à-dire que la solution ne devienne plus incolore après agitation) et que le précipité de dioxyde de manganèse soit séparé ;

5 (6) Pyrolyse par pulvérisation : le filtrat restant de l'étape (5) a été soumis à une pyrolyse par pulvérisation, la température de pyrolyse par pulvérisation a été contrôlée à 950-1350 °C et la pression du gaz porteur à 0,1 MPa pour obtenir des particules solides d'oxyde ;

10 (7) Précipitation du lithium dans l'eau : l'oxyde produit par pyrolyse par pulvérisation à l'étape (6) a été lavé avec de l'eau pour obtenir une lotion, et le gaz résiduaire généré par la pyrolyse par pulvérisation a été soumis à un rinçage à l'eau et collecté et mélangé avec la lotion pour préparer solution de sel de lithium ;

(8) À une température de 80 à 95 °C, du carbonate a été ajouté à la solution de sel de lithium et le précipité obtenu par séparation était du carbonate de lithium. Après raffinement et purification du carbonate de lithium, du carbonate de lithium pur a pu être obtenu.

15 **[0032]** Le carbonate de lithium raffiné a été pesé à 31,61 g et le rendement en lithium a été calculé à 97,52 %.

20 **[0033]** Les exemples de la présente invention sont décrits en détail ci-dessus en référence aux dessins annexés, mais la présente invention ne se limite pas aux exemples décrits. Dans la portée des connaissances possédées par l'homme du métier ordinaire, diverses modifications peuvent être apportées sans s'éloigner du but de la présente invention. De plus, en l'absence de conflit, les exemples de la présente invention et les caractéristiques des exemples peuvent être combinés les uns avec les autres.

Revendications

1. Procédé d'extraction du lithium à partir de batteries au lithium usagées, comprenant les étapes suivantes :

5 S1 : lixiviation de poudre d'électrode positive des batteries au lithium usagées dans de l'acide chlorhydrique, et obtention d'une solution de lixiviation par filtration ;

S2 : éliminer le cuivre et le fer de la solution de lixiviation, puis introduire du sulfure d'hydrogène gazeux pour la réaction, et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un premier résidu de filtre et un premier filtrat ;

10 S3 : ajouter du permanganate de potassium au premier filtrat, et effectuer une séparation solide-liquide pour obtenir un deuxième résidu de filtre et un deuxième filtrat ;

S4 : effectuer une pyrolyse par pulvérisation sur le deuxième filtrat pour obtenir des particules solides et du gaz résiduaire, laver les particules solides avec de l'eau pour obtenir une solution, laver et collecter le gaz résiduaire puis mélanger le gaz résiduaire avec la solution pour
15 obtenir une solution de sel de lithium.

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, la concentration de l'acide chlorhydrique est de 1,0 à 6,0 mol/L, et le rapport solide-liquide de la poudre d'électrode positive à l'acide chlorhydrique est de 100 à 250 g/L.

3. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, le processus d'élimination du
20 cuivre et du fer consiste à : ajouter de la poudre de fer à la solution de lixiviation pour effectuer une réaction de déplacement, ajouter un agent oxydant et ajuster le pH entre 3,5 et 4,0 une fois la réaction terminée, effectuant une séparation solide-liquide pour éliminer les résidus de cuivre et de fer.

4. Le procédé selon la revendication 3, dans lequel à l'étape S2, le rapport molaire de la
25 quantité de poudre de fer ajoutée à la teneur en ions cuivre dans la solution de lixiviation est (1,0-1,1):1.

5. Le procédé selon la revendication 3, dans lequel à l'étape S2, du carbonate de calcium est utilisé pour ajuster le pH.

6. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, la pression du sulfure d'hydrogène est de 200 à 300 kPa ; de préférence, la température de réaction du sulfure d'hydrogène gazeux introduit est de 65 à 125 °C.

5 7. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, le premier résidu de filtration est un précipité de sulfure de nickel et de cobalt, et le précipité de sulfure de nickel et de cobalt est dissous dans de l'acide sulfurique pour obtenir une solution de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt.

8. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S3, le permanganate de potassium est ajouté par titrage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation.

10 9. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S4, la température de pyrolyse par pulvérisation est de 600 à 1 350 °C et la pression du gaz porteur est de 0,1 à 0,3 MPa.

10. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S4, ajouter du carbonate à la solution de sel de lithium pour une réaction afin d'obtenir un précipité de carbonate de lithium ; de préférence, la température de la réaction est de 80 à 95°C.

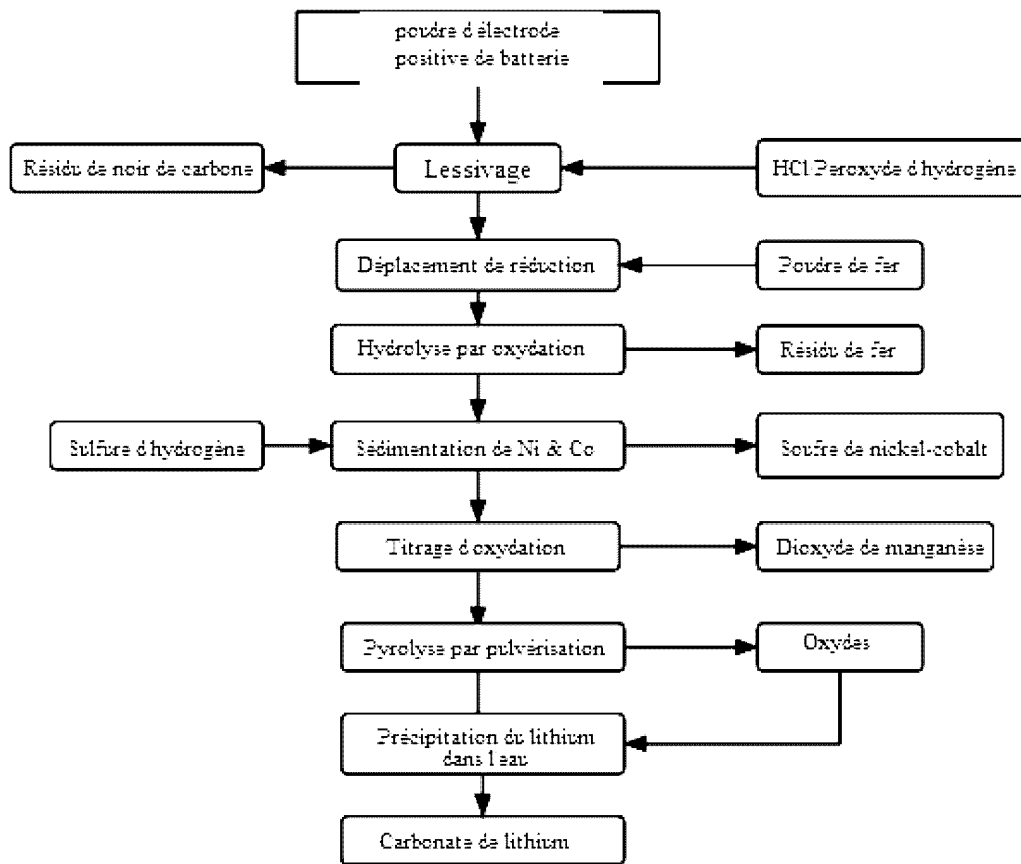


FIG. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 62709	Date de dépôt : 12/05/2022
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. and HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date d'entrée en phase nationale : 09/10/2023
	Date de priorité: 06/09/2021
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE LITHIUM À PARTIR D'UNE BATTERIE AU LITHIUM-ION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL LKADIRI	Date d'établissement du rapport : 21/05/2024
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
10 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H 01M 10/54, C 22B 26/12, C 22B 7/00

CPC : C01G 45/12, C22B 15/0069, C22B 23/043, C22B 23/0461, C22B 26/12, C22B 3/10

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN 107046154 A (CAS PROCESS (BEIJING) TECHNOLOGY CO., LTD.) (2017-08-15) Revendications 1-10	1-10
Y	CN108193050A (B) • 2018-06-22 • INSITITUTE OF NBC DEFENCE Revendication 1, Description	1-10
Y	WO2009100602A1 • 2009-08-20 • CAO GUOHUA [CN] Revendications, Description	1-10
Y	WO2019150403A1 • 2019-08-08 • COBAT CONSORZIO NAZ RACCOLTA E RICICLO [IT] Revendications, Description	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN 107046154 A
D2 : CN108193050A
D3 : WO2009100602A1
D4 : WO2019150403A1

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-10. Ainsi l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, qui est l'art antérieur le plus proche de la revendication 1, divulgue une méthode pour améliorer la lixiviation par réduction d'une batterie au lithium ternaire usagée, comprenant les étapes suivantes :

(1) élimination de l'aluminium alcalin sur la poudre de matériau d'électrode positive de la batterie obtenue par torréfaction et tri des batteries usagées afin d'obtenir des résidus de manganate de lithium, de nickel et de cobalt ;

(2) broyage à billes des résidus de manganate de nickel-cobalt-lithium obtenus à l'étape (1) pour obtenir un matériau en poudre ;

(3) soumettre le matériau en poudre obtenu à l'étape (2) à une réduction gazeuse améliorée dans une solution de lixiviation acide afin de le réduire et d'obtenir une solution mixte d'ions nickel cobalt manganèse et d'ions lithium ;

(4) extraire et séparer la solution mixte lixiviée obtenue à l'étape (3) et la filtrer pour obtenir une solution acide mixte contenant du nickel et du cobalt ; et

(5) utiliser la solution acide mixte, contenant du nickel et du cobalt, obtenue à l'étape (4) pour préparer un précurseur de matériau d'électrode positive ou un produit à base de cobalt. L'agent de réduction des gaz est de préférence un ou une combinaison de plusieurs H₂, CO, SO₂, NH₃, hydrate d'hydrazine, H₂S ou CH₄. (Voir description paragraphes 0005-0008.)

L'objet de la revendication 1 diffère de la revendication D1 en ce qu'elle utilise d'abord de l'acide chlorhydrique pour la lixiviation et, après l'introduction de sulfure d'hydrogène, procède à une oxydation au permanganate de potassium et à une pyrolyse par pulvérisation.

Le problème technique objectif est la fourniture d'un procédé alternatif d'extraction de lithium.

Le choix de l'acide chlorhydrique pour la lixiviation est connu de D2, D3 ou D4, le permanganate de potassium est utilisé pour oxyder les ions de manganèse afin de préparer le dioxyde de manganèse selon D2 ou D4. La pyrolyse par pulvérisation est connue de D3, et l'introduction de sulfite d'hydrogène est divulguée dans D2.

Les divulgations de l'état de la technique D1 à D4 montrent que les caractéristiques distinctives sont une combinaison des moyens techniques conventionnels qui découlent d'une manière évidente de l'état de la technique citée.

L'objet de la revendication 1 n'implique d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.