



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114039117 B

(45) 授权公告日 2024.10.01

(21) 申请号 202111255626.3

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.10.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106910959 A, 2017.06.30

申请公布号 CN 114039117 A

CN 108155432 A, 2018.06.12

CN 109554545 A, 2019.04.02

(43) 申请公布日 2022.02.11

审查员 孙蕊

(73) 专利权人 江西悦锂科技有限公司

地址 341500 江西省赣州市大余县南安镇

工业三路新华精细化工园南

(72) 发明人 周智勇 王伟 胡瑜磊 李康

李瑞骐 张帆 田世超 任钟旗

(74) 专利代理机构 北京睿邦知识产权代理事务

所(普通合伙) 11481

专利代理师 方莉

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

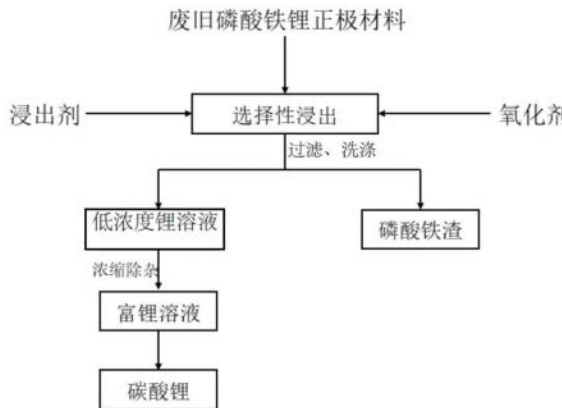
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法

(57) 摘要

本发明涉及一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收的方法。该方法的核心是依据化学反应计量数精确控制药剂用量,在氧化剂作用下选择性浸出锂,得到纯净的富锂溶液和磷酸铁渣。得到的富锂溶液可制备碳酸锂。该工艺处理流程简单,操作条件温和且易于控制,处理过程不引入其他杂质,具有成本低,高效环保的特点,具有广阔的应用前景。



1. 一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法,其包括:

步骤A,将废旧磷酸铁锂正极材料与浸出剂混合,通入氧化性气体进行锂的选择性浸出,获得含锂浸出液;

步骤B,将含锂浸出液进行过滤,洗涤,得到低浓度锂溶液和磷酸铁渣;

步骤C,将低浓度锂溶液浓缩,调节pH,过滤后得到富锂溶液;

步骤D,将锂沉淀剂加入富锂溶液中反应,过滤,对过滤得到的固体进行洗涤,干燥,得到碳酸锂;

所述浸出剂为盐酸的水溶液;所述浸出剂中氢离子浓度为0.3-1.0mol/L;

所述浸出剂中的氢离子与废旧磷酸铁锂正极材料中的锂离子的摩尔比为1:(0.9-1.2);

在步骤A中,所述浸出的温度为10-20°C,所述浸出的时间为1-1.5h;

在步骤C中,所述浓缩的温度60-90°C;

所述氧化性气体为臭氧,臭氧的通入速率为1.5L/min;

所述臭氧是以纯氧为原料制得;所述氧化性气体浓度为5-40mg/L;

所述锂沉淀剂为固体碳酸钠;在步骤D中,加入的碳酸根与富锂溶液中锂离子的摩尔比为(1-1.5):2;

在步骤D中,所述沉淀的温度为70-95°C;和/或,所述沉淀的时间为0.5-2.5h。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤B中磷酸铁渣用水洗涤得到。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤C中,调节pH为8-11使得微量的铁以氢氧化铁形式被除去。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤D中,用水进行洗涤;所述用于洗涤的水的温度为30-100°C。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,在步骤D中,所述用于洗涤的水的温度为65-95°C。

一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法

技术领域

[0001] 本发明属于资源回收技术领域,涉及废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收的方法,具体涉及一种经济环保的废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池由于其安全性高,制造技术成熟且制备成本低,良好的循环性能等优点,目前我国的主要电池生产厂商均致力于磷酸铁锂电池制造,被广泛应用于电动汽车和储能领域。随着磷酸铁锂动力电池的大量市场投入,未来亟待处理的废旧磷酸铁锂电池数量巨大。一方面,废旧磷酸铁锂电池中含有有机电解质如六氟磷酸锂,如果不合理处理,会对大气土壤,进而对人体健康产生不利影响;另一方面,废旧磷酸铁锂电池中含有锂,锂作为一种我国缺少的战略金属资源具有很高的回收再利用价值。所以,实现废旧磷酸铁锂电池的高效回收对于缓解我国锂资源短缺和保证我国锂离子电池产业绿色循环发展具有重要战略意义。

[0003] 由于磷酸铁锂电极材料具有稳定的橄榄晶石结构,且组成中除了锂以外不含有其他高价值金属。所以,针对磷酸铁锂中锂的选择性回收可以有效解决废旧磷酸铁锂电池回收问题。中国专利CN106848473A提出了一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法,该方法对富集得到的阴极材料粉末通过球磨,选择性氧化,调节pH,得到富锂溶液实现锂的选择性浸出和回收。但是该方法使用球磨作为前处理,且在浸出过程中使用高锰酸钾,二氧化锰等作为氧化剂,浸出时需要通过调节溶液pH实现锂的选择性浸出。这就使得整个处理流程繁琐,药剂使用量大,球磨操作增加处理成本,过程中产生的无机盐增加后续废水处理成本。中国专利CN108470952A提出一种低温液相选择性回收废旧磷酸铁锂正极材料中锂的办法,该方法在低温液相环境中直接实现锂的选择性浸出,通过后续简单的过滤即可得到富锂溶液,该流程操作简单,极大降低了设备成本,但是选择性浸出过程中选择过硫酸盐,次氯酸盐作为浸出剂,三乙醇胺为助剂,但浸出过程温度较高会对设备造成腐蚀,强氧化性试剂会影响健康,使得整个流程不绿色环保,不符合绿色化学要求。

[0004] 由此可见,现有的废旧磷酸铁锂中锂的选择性浸出过程中存在药剂使用量大,操作条件粗放,浸出过程中无机盐产生,处理流程复杂等不足。因此,目前亟待开发一种药剂用量精确,操作条件温和,操作简单的处理流程,对于实现废旧磷酸铁锂电池绿色高效处理具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有的废旧磷酸铁锂中锂的选择性浸出过程中存在的缺陷,提供一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法,该方法操作简单,药剂使用量小,不产生副产物,且能实现磷酸铁锂电池中锂的高效选择性浸出。

[0006] 为此,本发明提供了一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法,其包括:

[0007] 步骤A,将废旧磷酸铁锂正极材料与浸出剂混合,通入氧化性气体进行锂的选择性

浸出,获得含锂浸出液;

- [0008] 步骤B,将含锂浸出液进行过滤,洗涤,得到低浓度锂溶液和磷酸铁渣,
- [0009] 步骤C,将低浓度锂溶液浓缩,调节pH,过滤后得到富锂溶液,
- [0010] 步骤D,将锂沉淀剂加入富锂溶液中反应,过滤,对过滤得到的固体进行洗涤,干燥,得到碳酸锂。
- [0011] 本发明中,所述浸出剂为盐酸的水溶液。
- [0012] 在本发明的一些实施例中,所述浸出剂中氢离子浓度为0.3-1.0mol/L。
- [0013] 在本发明的另一些实施例中,所述浸出剂中的氢离子与废旧磷酸铁锂正极材料中的锂离子的摩尔比为1:(0.9-1.2)。
- [0014] 本发明中,所述氧化性气体为臭氧;优选地,所述臭氧是以纯氧为原料制得;更优选地,所述氧化性气体浓度为5-40mg/L。
- [0015] 根据本发明方法,在步骤A中,所述浸出的温度为10-40°C,所述浸出的时间为0.5-2.5h。
- [0016] 在一些实施方式中,步骤B中磷酸铁渣用水洗涤得到。
- [0017] 根据本发明方法,在步骤C中,所述浓缩的温度60-90°C。
- [0018] 在本发明的一些实施例中,在步骤C中,调节pH为8-11使得微量的铁以氢氧化铁形式被除去。
- [0019] 本发明中,所述锂沉淀剂为固体碳酸钠。
- [0020] 在本发明的一些实施例中,在步骤D中,加入的碳酸根与富锂溶液中锂离子的摩尔比为(1-3):2,优选为(1-1.5):2。
- [0021] 根据本发明方法,在步骤D中,所述沉淀的温度为40-100°C,优选为70-95°C,所述沉淀的时间为0.5-5h,优选为0.5-2.5h。
- [0022] 在本发明的一些实施例中,在步骤D中,用水进行洗涤;优选地,所述用于洗涤的水的温度为30-100°C,优选为65-95°C。
- [0023] 本发明相对于现有技术具有如下优点:
- [0024] (1) 本发明采用的回收方法实现锂的选择性回收,锂浸出率95%左右,铁几乎不浸出(<0.5%),制得的碳酸锂产品纯度99%以上。
- [0025] (2) 本发明操作中精确控制药剂使用量,浸出过程中没有任何无机盐副产物产生,几乎不产生任何废水和废气,符合绿色化学发展思路和环保要求。
- [0026] (3) 本发明具有处理流程简单,操作条件温和,处理成本低,高效环保,反应条件易控制等优点,具有广阔的工业化,规模化前景。

附图说明

[0027] 下面结合附图来对本发明作进一步详细说明:

[0028] 图1是本发明中的废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收的工艺流程图。

具体实施方式

[0029] 为使本发明容易理解,下面将结合附图详细说明本发明。但在详细描述本发明前,应当理解本发明不限于描述的具体实施方式。还应当理解,本文中使用的术语仅为了描述

具体实施方式,而并不表示限制性的。

[0030] 除非另有定义,本文中使用的所有术语与本发明所属领域的普通技术人员的通常理解具有相同的意义。虽然与本文中描述的方法和材料类似或等同的任何方法和材料也可以在本发明的实施或测试中使用,但是现在描述了优选的方法和材料。

[0031] I. 术语

[0032] 本发明中所述“水”一词,在没有特别说明或限定的情况下是指去离子水、蒸馏水或超纯水。

[0033] II. 实施方案

[0034] 如前所述,现有的废旧磷酸铁锂中锂的选择性浸出过程中存在药剂使用量大,操作条件粗放,浸出过程中无机盐产生,处理流程复杂等不足。为解决这些问题,本发明人对于废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收技术进行了大量的研究。

[0035] 本发明人研究发现,在酸性环境下,在氧化性气体环境中,将 Fe^{2+} 原位氧化为 Fe^{3+} ,以 FePO_4 的形式保留在浸出渣中,锂被酸性溶液溶解至溶液中,过程中不产生任何无机盐副产物。由此获得本发明。

[0036] 因此,本发明提供了一种废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收方法,其为一种经济环保的废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性回收的方法。本发明方法的反应机理如下:在酸性环境下,在氧化性气体环境中,将 Fe^{2+} 原位氧化为 Fe^{3+} ,以 FePO_4 的形式保存在浸出渣中,锂被酸性溶液溶解至溶液中,过程中不产生任何无机盐副产物,上述反应如式(I)所示

[0037]
$$2\text{LiFePO}_4 + \text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{LiCl} + 2\text{FePO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \quad (\text{I})$$

[0038] 上述方法制得的锂溶液可以进一步制得各种含锂化合物。

[0039] 上述方法制得的锂溶液用于制备碳酸锂,包括以下步骤:

[0040] 将含锂的溶液浓缩,调节pH,过滤后得到纯净的锂溶液,再将碳酸钠加入富锂溶液中反应,过滤,对过滤得到的固体进行洗涤,干燥,得到碳酸锂。

[0041] 在本发明的一些具体实施例中,本发明方法按照以下步骤完成:

[0042] 步骤A,将废旧磷酸铁锂正极材料与浸出剂混合,通入氧化性气体进行锂的选择性浸出,获得含锂浸出液;

[0043] 步骤B,将步骤A获得的含锂浸出液进行过滤,得到低浓度锂溶液,而滤渣用水洗涤得到磷酸铁渣;

[0044] 步骤C,将低浓度锂溶液浓缩,调节pH,过滤,使得微量的铁以氢氧化铁形式被除去,得到富锂溶液;

[0045] 步骤D,将锂沉淀剂加入富锂溶液中反应,过滤,对过滤得到的固体进行洗涤,干燥,得到碳酸锂。

[0046] 上述步骤A中的反应式如(I)所示,其具体反应条件如下:

[0047] (1) 所述浸出剂为盐酸的水溶液,其由浓盐酸配置;所述浸出剂中氢离子浓度为0.3-1.0mol/L,优选为0.4-0.5mol/L,所述浸出剂中的氢离子与废旧磷酸铁锂正极材料中的锂离子的摩尔比为1:(0.9-1.2),优选为1:(1-1.14)。

[0048] (2) 所述氧化性气体为臭氧,所述臭氧是以纯氧为原料制得,所述氧化性气体浓度为5-40mg/L,优选为10-15mg/L;所述氧化性气体的通入速率为1.5L/min。

[0049] (3) 所述浸出的温度为10-40°C,优选为10-20°C,所述浸出的时间为0.5-2.5h,优

选为1-1.5h。

[0050] 上述步骤C中的具体反应条件如下：

[0051] (1) 所述浓缩的温度60-90℃, 优选为75-80℃；

[0052] (2) 调节pH至8-11, 优选为8.5-10, 使得微量的铁能够以氢氧化铁形式被除去；

[0053] 上述步骤D中的具体反应条件如下：

[0054] (1) 所述锂沉淀剂为固体碳酸钠；加入的碳酸根与富锂溶液中锂离子的摩尔比例为(1-3):2, 优选为(1-1.5):2, 更优选为(1.05-1.2):2。

[0055] (2) 所述沉淀的温度为40-100℃, 优选为70-95℃, 更优选为90-95℃, 所述沉淀的时间为0.5-5h, 优选为0.5-2.5h, 更优选为1-1.5h。

[0056] (3) 用水进行洗涤；所述用于洗涤的水的温度为30-100℃, 优选为65-95℃。

[0057] 本发明方法的特征在于：

[0058] (1) 操作简单, 药剂使用量小, 不产生副产物；

[0059] (2) 依据化学反应方程式[即反应式(1)]按照设计实验精确控制浸出剂等药剂用量, 直接选择性氧化大大简化操作流程, 以臭氧为氧化剂, 浸出液中除锂和痕量的铁以外不含有其他阳离子, 不引入其他阳离子, 使得浸出过程中没有无机盐副产物产生, 可以直接得到纯净的锂溶液, 操作流程简单, 高选择性的浸出锂, 避免目前选择性浸出过程中存在的问题；

[0060] (3) 本发明的锂浸出率达到94%以上, 铁几乎不浸出(<0.5%), 所制得的碳酸锂产品纯度达到99%以上。

[0061] III. 本发明中的检测方法

[0062] (1) 原料中锂和铁的质量分数的测量

[0063] 称取0.2g磷酸铁锂, 使用20mL王水溶解, 使用岛津AA-6880系列原子吸收分光光度计测定其中锂和铁元素的浓度, 按照式(II)计算得到原料中锂和铁的质量分数 ω ：

$$[0064] \quad \omega = \frac{c_i V}{m} \times 100\% \quad (\text{II})$$

[0065] 式(II)中：

[0066] c_i —目标元素浓度, 单位mg/L；

[0067] V —王水体积, 0.02L(20mL)；

[0068] m —称取的阴极材料质量, 0.2g；

[0069] i —代表目标元素, 本研究中为锂和铁；

[0070] 根据原料中锂的质量分数计算得到实验中称量的磷酸铁锂材料中锂的质量, 计算得到锂的摩尔数。

[0071] (2) 锂和铁两种元素浸出率 η 按照式(III)计算如下：

$$[0072] \quad \eta = \frac{c_i V}{\omega_i m} \times 100\% \quad (\text{III})$$

[0073] 式(III)中：

[0074] c_i —目标元素浸出液中浓度, 单位mg/L；

[0075] V —浸出液体积, 单位L；

[0076] ω_i —目标元素在原料中的质量分数, % (使用岛津AA-6880系列原子吸收分光光

度计测定计算得到)；

[0077] m—浸出时称量的阴极材料质量,单位g；

[0078] i—代表目标元素,本研究中为锂和铁。

[0079] IV. 实施例

[0080] 以下通过具体实施例对于本发明进行具体说明。下文所述实验方法,如无特殊说明,均为实验室常规方法。下文所述实验材料,如无特别说明,均可由商业渠道获得。

[0081] 实施例1:从废旧磷酸铁锂电池中选择性回收锂

[0082] (1) 选择性浸出锂

[0083] 取8g磷酸铁锂电极材料(锂含量4.66%,铁含量38.05%)于圆底烧瓶中,按照氢离子和磷酸铁锂中锂离子的摩尔比1:1加入134mL的0.4mol/L稀盐酸(浸出剂),通入10mg/L的臭氧(通入速率为1.5L/min),在20°C下反应1h,获得含锂浸出液。

[0084] (2) 过滤得到低浓度锂溶液

[0085] 将步骤(1)中的含锂浸出液过滤,得到低浓度锂溶液,此时测得的锂离子浓度2.6286g/L,铁离子浓度8.292mg/L,而滤渣用水洗涤后获得磷酸铁渣。

[0086] (3) 浓缩得到富锂溶液

[0087] 在80°C下,将步骤(2)中得到的低浓度锂溶液浓缩,调节溶液pH至9,过滤除去微量杂质,获得富锂溶液。

[0088] (4) 碳酸锂产品制备

[0089] 在90°C下,按照碳酸根和锂离子摩尔比1.1:2向步骤(3)中得到的富锂溶液中加入固体碳酸钠,反应1h后,过滤,并用95°C的水洗涤,干燥得到碳酸锂产品。

[0090] 经检测计算,本实施例中,锂浸出率达到94.48% ($2.6286 \times 134 \div 1000 \div (8 \times 4.66\%) = 94.48\%$),铁浸出率0.037% ($8.292 \div 1000 \times 134 \div 1000 \div (8 \times 38.05\%) = 0.037\%$),制得的碳酸锂产品纯度达到99.7%。

[0091] 实施例2:从废旧磷酸铁锂电池中选择性回收锂

[0092] (1) 选择性浸出锂

[0093] 取8g磷酸铁锂电极材料(锂含锂4.66%,铁含量38.05%)于圆底烧瓶中,按照氢离子和磷酸铁锂中锂离子的摩尔比1:1.12加入125mL的0.5mol/L稀盐酸(浸出剂),通入10mg/L的臭氧(通入速率为1.5L/min),在20°C下反应1h,获得含锂浸出液。

[0094] (2) 过滤得到低浓度锂溶液

[0095] 将步骤(1)中的含锂浸出液过滤,得到低浓度锂溶液。此时测得的锂离子浓度2.9574g/L,铁离子浓度36.437mg/L,而滤渣用水洗涤后获得磷酸铁渣。

[0096] (3) 浓缩得到富锂溶液

[0097] 在80°C下,将步骤(2)中得到的低浓度锂溶液浓缩,调节溶液pH至8.5,过滤除去微量杂质,获得富锂溶液。

[0098] (4) 碳酸锂产品制备

[0099] 在95°C下,按照碳酸根和锂离子摩尔比1.05:2向步骤(3)中得到的富锂溶液中加入固体碳酸钠,反应1.5h后,过滤,并用95°C的水洗涤,干燥得到碳酸锂产品。

[0100] 经检测计算,本实施例中,锂浸出率达到99.16% ($2.9574 \times 125 \div 1000 \div (8 \times 4.66\%) = 99.16\%$),铁浸出率0.15% ($36.437 \div 1000 \times 125 \div 1000 \div (8 \times 38.05\%) =$

0.15%)，制得的碳酸锂产品纯度达到99.5%。

[0101] 实施例3:从废旧磷酸铁锂电池中选择性回收锂

[0102] (1) 选择性浸出锂

[0103] 取8g磷酸铁锂电极材料(锂含锂4.66%，铁含量38.05%)于圆底烧瓶中，按照氢离子和磷酸铁锂中锂离子的摩尔比1:1.14加入128mL的0.5mol/L稀盐酸(浸出剂)，通入15mg/L的臭氧(通入速率为1.5L/min)，在10°C下反应1.5h，获得含锂浸出液。

[0104] (2) 过滤得到低浓度锂溶液

[0105] 将步骤(1)中的含锂浸出液过滤，得到低浓度锂溶液。此时测得的锂离子浓度2.9182g/L，铁离子浓度107.135mg/L，而滤渣用水洗涤后获得磷酸铁渣

[0106] (3) 浓缩得到富锂溶液

[0107] 在75°C下，将步骤(2)中得到的低浓度锂溶液浓缩，调节溶液pH至10，过滤除去微量杂质，获得富锂溶液。

[0108] (4) 碳酸锂产品制备

[0109] 在90°C下，按照碳酸根和锂离子摩尔比1.2:2向步骤(3)中得到的富锂溶液中加入固体碳酸钠，反应1h后，过滤，并用95°C的水洗涤，干燥得到碳酸锂产品。

[0110] 经检测计算，本实施例中，锂浸出率达到100% ($2.9182 \times 128 \div 1000 \div (8 \times 4.66\%) = 100\%$)，铁浸出率0.45% ($107.135 \div 1000 \times 128 \div 1000 \div (8 \times 38.05\%) = 0.45\%$)，制得的碳酸锂产品纯度达到99.7%。

[0111] 应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明做出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

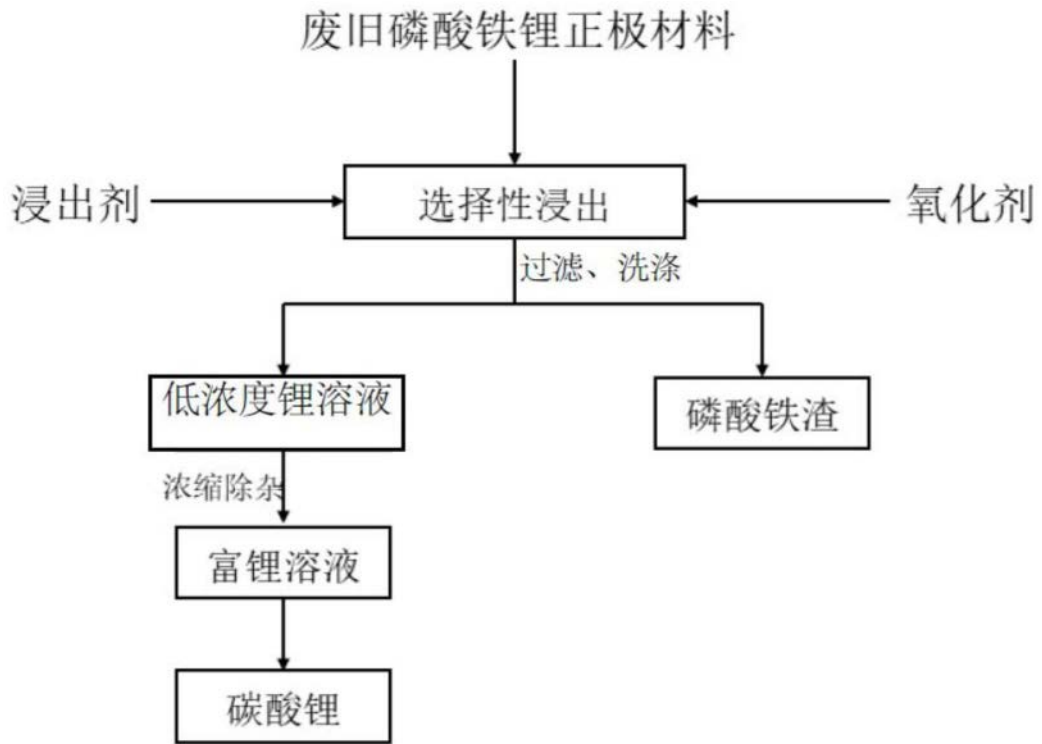


图1