



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101942563 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201010220883. 9

(22) 申请日 2010. 07. 01

(30) 优先权数据

2009-159576 2009. 07. 06 JP

(73) 专利权人 吉坤日矿日石金属株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山冈利至 樋口直树 成迫诚

小林大祐

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006. 01)

C22B 26/12 (2006. 01)

C22B 23/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1617380 A, 2005. 05. 18,

JP 2007122885 A, 2007. 05. 17,

吴芳. 从废旧锂离子二次电池中回收钴和

锂. 《中国有色金属学报》. 2004, 第 14 卷 (第 04

期), 697-701.

王犇. 废旧电池中有价金属回收利用探讨. 《无机盐工业》. 2007, 第 39 卷 (第 11 期), 50-52.

宾智勇等. 废旧锂离子电池的综合利用试验研究. 《湖南有色金属》. 2008, 第 24 卷 (第 05 期), 27-31, 80.

审查员 陈博勋

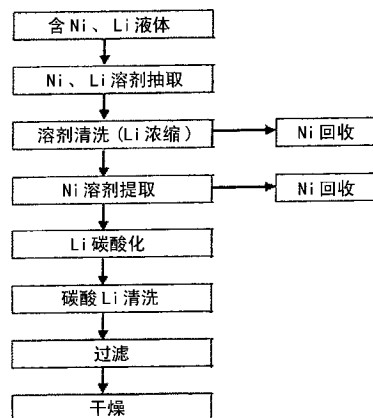
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

从锂离子二次电池回收物制造碳酸锂的方法

(57) 摘要

本发明的目的在于制造 Na 等杂质较少的高纯度的碳酸锂。一种碳酸锂的制造方法, 其降低碳酸锂的杂质, 在在锂离子电池的有价物质回收中, 具有包括下述工序的前处理工序。即第 1 工序: 用含镍的硫酸溶液对由溶剂提取得到的含镍和锂的有机相进行清洗, 在清洗液中浓缩锂; 第 2 工序: 使用有机溶剂从所述浓缩了锂的清洗液中仅提取残留的镍; 第 3 工序: 从所述含锂的提取后液体中, 用氨水进行 pH 调整。



1. 一种碳酸锂的制造方法,其特征在于,降低碳酸锂的杂质,在锂离子电池的有价物质回收中,具有包括下述工序的前处理工序:

第 1 工序:用含镍的硫酸溶液对由溶剂提取得到的含镍和锂的有机相进行清洗,在清洗液中浓缩锂;

第 2 工序:使用有机溶剂从所述浓缩了锂的清洗液中仅提取残留的镍;

第 3 工序:从所述含锂的提取后液体中,用氨水或氢氧化锂进行 pH 调整,

其中在第 2 工序中使用的有机溶剂为新癸酸抽提剂,并且用含镍的硫酸溶液对第 1 工序的含镍和锂的有机相进行清洗时的平衡 pH 为 2-4。

2. 根据权利要求 1 所述的碳酸锂的制造方法,其特征在于,降低碳酸锂的杂质,在所述第 3 工序之后,还具有:

第 4 工序:吹入二氧化碳或添加其他碳酸化剂,生成碳酸锂,用氨水调整降低的 pH;以及

第 5 工序:对所述生成的碳酸锂进行清洗;

其中,第 4 工序的将锂进行碳酸化的 pH 被控制在 8-11。

3. 根据权利要求 2 所述的碳酸锂的制造方法,其特征在于,在第 5 工序中,碳酸锂的清洗温度为 60-95°C。

4. 根据权利要求 2 所述的碳酸锂的制造方法,其特征在于,所获得的碳酸锂中的钠浓度为 700 质量 ppm 以下。

从锂离子二次电池回收物制造碳酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从使用完的锂离子 2 次电池主体中回收有价金属的方法。更具体而言,涉及从对锂离子 2 次电池中所含的正极材料进行处理时产生的溶液中,通过溶剂提取将镍和锂进行提取、清洗,再从清洗后液体中用溶剂提取使镍与锂分离,而回收锂的方法。

背景技术

[0002] 锂离子 2 次电池作为混合动力汽车用品,用途范围迅速扩大,更可预见由于单元的高容量化而大型电池的生产量快速增加。与锂离子 2 次电池的正极材料使用了锰、钴、镍、锂无关,目前还难说其回收方法已经确立。其中,就锂而言,尽管是当前的锂离子 2 次电池的必须元素,但对其的回收却几乎没有进行。今后,由于电动汽车等的普及,显而易见废弃的锂离子电池的产生量也将增大,锂的回收变得日益重要。

[0003] 作为锂的回收方法之一,有在日本专利特开平 6-88277(专利文献 1)中公开的方法。但是,该方法虽然适于从稀锂水溶液中回收锂,却不适于从锂离子废电池中分离了各成分时所得的浓度较高的水溶液。

[0004] 还有在日本专利特开 2006-57142(专利文献 2)中公开的方法。从低浓度的含锂离子的水溶液中用酸性系溶剂提取剂将锂提取后,进行逆提取,再从所得的水溶液以碳酸盐的形式回收锂。但是在溶剂提取中锂的提取率较低,为 50%左右,总体的锂回收率较低。

[0005] 在日本专利特开 2005-26089(专利文献 3)中公开的方法,是从废弃的锂离子电池中以碳酸盐回收锂的方法,但是,由于在生成碳酸盐时,在压力容器内将含锂水溶液与 CO₂ 气体接触,不能避免设备成本增加及操作繁琐。

[0006] 【专利文献 1】特开平 6-88277《锂回收方法及用于其的电极》

[0007] 【专利文献 2】特开 2006-57142《锂的回收方法》

[0008] 【专利文献 3】特开 2005-26089《锂电池、其制造方法及处理方法》

发明内容

[0009] 本发明为了解决上述缺点,提供从作为锂离子 2 次电池回收物的含有镍和锂的溶液中以碳酸锂回收锂的方法。

[0010] 本发明是解决上述问题点的发明。

[0011] (1) 一种降低碳酸锂的杂质的碳酸锂的制造方法,其,其在锂离子电池的有价物质回收中具有包括下述工序的前处理工序:

[0012] 第 1 工序:对于由溶剂提取得到的含镍和锂的有机相,用含镍的硫酸溶液进行清洗,在清洗液中浓缩锂;

[0013] 第 2 工序:使用有机溶剂从上述浓缩了锂的清洗液中仅提取残留的镍;

[0014] 第 3 工序:从上述含锂的提取后液体中,用氨水或氢氧化锂进行 pH 调整。

[0015] (2) 一种降低碳酸锂的杂质的碳酸锂的制造方法,其在 (1) 的第 3 工序之后,还具有:

[0016] 第 4 工序：吹入二氧化碳或添加其他碳酸化剂，生成碳酸锂，用氨水调整降低的 pH；以及

[0017] 第 5 工序：对上述生成的碳酸锂进行清洗。

[0018] (3) 一种碳酸锂的制造方法，在上述 (1) 至上述 (2) 的任一项中，在第 2 工序中使用的有机溶剂为羧酸系提取剂。

[0019] (4) 一种碳酸锂的制造方法，在上述 (1) 或 (3) 中，用含镍的硫酸溶液对第 1 工序的含镍和锂的有机相进行清洗时的平衡 pH 为 2-4。

[0020] (5) 一种碳酸锂的制造方法，在上述 (1) 至上述 (4) 的任一项中，第 4 工序的将锂进行碳酸化的 pH 被控制在 8-11。

[0021] (6) 一种碳酸锂的制造方法，在上述 (1) 至上述 (5) 的任一项中，在第 5 工序中，碳酸锂的清洗温度为 60-95℃。

[0022] (7) 一种碳酸锂的制造方法，在上述 (1) 至上述 (6) 的任一项中，所获得的碳酸锂中的钠浓度为 700 质量 ppm 以下。

[0023] 通过实施上述的碳酸锂的制造方法，可具有如下效果：

[0024] (1) 通过用含镍的硫酸溶液清洗含镍和锂的有机相，可以在对有机相中的镍和锂进行粗分离，并将锂浓度浓缩至能以碳酸锂形式进行回收的浓度。

[0025] (2) 在上述 (1) 中，可以高效率地分离清洗液中的镍，得到锂浓度高的水溶液。

[0026] (3) 通过用氨水对镍已被分离的锂浓度高的水溶液进行 pH 调整，吹入二氧化碳，可以极力降低回收的碳酸锂中的钠含量。

[0027] (4) 由于碳酸锂对水的溶解度随着温度升高而降低，通过用温水清洗被回收的碳酸锂，在除去附着的杂质时，可以降低碳酸锂的损耗。

附图说明

[0028] 【图 1】表示本发明的一个具体实施方式的处理流程。

[0029] 【图 2】表示本发明的一个具体实施方式的溶剂与各提取平衡 pH 下的镍、锂的向油相 / 水相的分配系数。

具体实施方式

[0030] 在图 1 中举出了表示本发明的一例的基本工序的流程，以下对本发明进行详细说明。

[0031] 本发明的处理对象溶液为通过溶剂提取得到的含镍和锂的有机溶剂。其是从将使用完的锂离子 2 次电池和在锂离子 2 次电池的制造过程中废弃的正极活性物质解体、溶解之后获得的溶液中，分离回收锰、钴、镍、锂时得到的。

[0032] • 第一工序（含有镍、锂的有机相的清洗工序）

[0033] 对于含有镍、锂的有机相的提取剂和稀释剂没有特别要求。一般使用 2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯、二(2-乙基己基)磷酸等。

[0034] 将提取了镍、锂后的这些有机相与调整了 pH 的含镍的硫酸水溶液一起搅拌，使有机相中的锂转移至含镍的硫酸水溶液中。通过反复使用该清洗液，清洗液中的锂浓度上升，可使锂浓缩。

[0035] 该清洗时的平衡 pH 优选为 2-4。若 pH 较之更低,镍也与锂一同转移至清洗液中,增大在第 2 工序中用于镍提取的提取剂的量。另外,若 pH 较之更高,则锂向水相的转移将不充分,清洗液的锂浓度不能充分上升。清洗后的有机相中锂的含量减少,可以用于因镍增加而通过逆提取等适当的处理来回收镍的工序。

[0036] • 第 2 工序(从清洗液中分离镍、锂的工序)

[0037] 使用有机溶剂作为在第 1 工序中获得的清洗液中镍的提取剂。有机溶剂例如使用羧酸。将用烃系溶剂稀释该提取剂而进行了调整后的溶剂,与含镍、锂的上述清洗液混合,进行镍的溶剂提取。

[0038] 镍提取时的平衡 pH 优选为 6-8。若 pH 较之更高,锂将被提取至有机相中,水相中的锂浓度降低。另外,若 pH 较之更低,向有机相中的镍提取量降低,不能充分分离水槽中的镍。更加优选在平衡 pH 为 7-7.5 时进行镍的提取。

[0039] • 第 3 工序(中和工序)

[0040] 在镍提取时,由于从提取剂中释放出氢离子,溶液的 pH 不断降低。因此添加碱剂,在保持 pH 的同时进行镍的提取。使用的碱剂可以为氨水或氢氧化锂。这样可以提前防止 Na 等不纯物混入作为制品的碳酸锂中。

[0041] • 第 4 工序(锂碳酸盐化工序)

[0042] 在该工序中,在镍已被分离的含锂溶液中添加碱剂之后,吹入二氧化碳或者添加碳酸化剂,生成碳酸锂沉淀而进行回收。

[0043] 使用氨水作为碱剂,使吹入二氧化碳或者添加碳酸化剂时的 pH 保持在 8-11,由此可高效率地进行碳酸锂的生成。

[0044] 另外,在吹入二氧化碳时,在生成碳酸锂的同时 pH 降低,所以适当添加氨水,保持碳酸化的 pH 为 8-11,由此可以提高锂的回收率。

[0045] • 第 5 工序(碳酸锂的清洗工序)

[0046] 在该工序中,将在第 4 工序中生成的碳酸锂过滤后,用温水清洗,降低在碳酸锂表面附着的杂质成分。

[0047] 温水的温度较高时,清洗时钠的除去效果较高,可以降低由碳酸锂的溶解导致的损耗。因此,优选在 60-95℃ 下实施。

[0048] 【实施例】

[0049] (实施例 1)

[0050] • 第一工序(含有镍、锂的有机相的清洗工序)的实施例

[0051] 用适当的方法将锂离子 2 次电池用正极活性物质的有价金属溶解之后,从所得的溶液中除去锰、钴,再对含有镍、锂的溶液、与使用环烷系溶剂(壳牌(Shell Chemical)公司,商品名:shellisol D70)将 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(大八化学商品名:PC-88A)稀释至 25vol% 而制备的溶剂,进行混合搅拌,在平衡 pH7.5 下提取镍和锂,调整本发明的处理对象的有机相。

[0052] 对上述提取获得的含镍、锂的有机相、与将 pH 调整至 2 且镍浓度为 50g/L 的硫酸镍溶液,进行混合搅拌,以使有机相:水之比为 1。更换有机相反复实施该操作时的清洗液中的镍、锂浓度的变化如表 1 所示。从该结果可知,清洗液中的镍与有机相中的锂进行置换,清洗液中的镍浓度降低,锂浓度升高。由此清洗液中的锂被浓缩。

[0053] 【表 1】

[0054]

	Ni (g/L)	Li (g/L)
清洗液开始前的浓度	50.0	0
清洗液反复后的浓度	42.4	16.6

[0055] (实施例 2)

[0056] • 第 2 工序 (从清洗液中分离镍、锂的工序) 的实施例

[0057] 对浓缩了锂的清洗液、与使用环烷系溶剂 (壳牌公司, 商品名: shellso1D70) 将新癸酸 (Hexion Specialty Chemicals 商品名: VA-10) 稀释调制至 25vol% 而制备的溶剂, 进行混合搅拌, 进行镍的提取。

[0058] 图 2 为各提取平衡 pH 下的镍、锂的向油相 / 水相的分配系数。从该结果可知, 由于在 pH6-8 下镍向有机相转移, 锂残留在水相中, 可以分离镍和锂。

[0059] 在表 2 中示出镍分离前后的清洗液的分析结果。

[0060] 【表 2】

[0061]

	Ni (g/L)	Li (g/L)
分离前	40.7	11.1
分离后	0.006	11.3

[0062] • 第 3 工序 (中和工序) 的实施例

[0063] 对于提取了镍之后的清洗液, 用氨水将 pH 调成 10 (第 3 工序),

[0064] • 第 4 工序 (通过添加碳酸钠的锂碳酸盐化工序) 的实施例

[0065] 然后添加碳酸钠水溶液生成碳酸锂。将已生成的碳酸锂过滤, 用 80℃ 的温水进行清洗, 干燥。

[0066] 表 3 为获得的碳酸锂的成分分析结果。从该结果可知, 获得的碳酸锂的钠浓度被控制得较低。

[0067] 【表 3】

[0068]

	Li (质量%)	Ni (质量%)	Na (质量 ppm)
碳酸 Li 的组成	18	0.14	580

[0069] (实施例 4)

[0070] • 第 4 至第 5 工序 (通过吹入二氧化碳进行锂的碳酸盐化, 使用温水进行碳酸锂清洗的工序) 的实施例

[0071] 对于在实施例 2 中获得的镍已被提取的清洗液, 用氨水将 pH 调成 10, 然后以 100ml/分钟吹入 5 小时二氧化碳, 生成碳酸锂。

[0072] 由于在吹入二氧化碳的过程中溶液的 pH 不断降低,适当添加氨水将 pH 调整至 8-10。将已生成的碳酸锂过滤,用 80℃的温水进行清洗,干燥。

[0073] 表 4 为通过吹入二氧化碳而获得的碳酸锂的成分分析结果。从该结果可知,与使用碳酸钠作为碳酸化剂相比,碳酸锂中的钠浓度被控制得更低。

[0074] 【表 4】

[0075]

	Li(质量%)	Ni(质量%)	Na(质量 ppm)
碳酸 Li 的组成	18	0.14	300

[0076] (实施例 5)

[0077] • 第 5 工序(不采用温水进行碳酸锂清洗的情况)

[0078] 对于镍已被提取的清洗液,用氨水将 pH 调至 10,然后以 90ml/分钟吹入 5 小时二氧化碳,生成碳酸锂。在生成碳酸锂时,适当添加氨水将 pH 调至 8-10。

[0079] 将生成的碳酸锂过滤,用 25℃的温水进行清洗,干燥。

[0080] 所得的碳酸锂的成分分析结果在表 5 中示出。从该结果可知,在使用氨水进行碳酸化时的 pH 调整,且不用温水对已生成的碳酸锂进行清洗的情况下,不能充分除去钠成分。

[0081] 【表 5】

[0082]

	Li(质量%)	Ni(质量%)	Na(质量 ppm)
碳酸 Li 的组成	18	0.16	680

[0083] (比较例 1)

[0084] 对于镍已被提取的清洗液,用氢氧化钠将 pH 调至 10,然后添加碳酸钠水溶液,生成碳酸锂。

[0085] 该碳酸锂不经清洗而直接干燥。

[0086] 所得的碳酸锂的成分分析结果在表 6 中示出。从该结果可知,在使用氢氧化钠进行碳酸化时的 pH 调整,且不用温水对已生成的碳酸锂进行清洗的情况下,不能充分除去钠成分。

[0087] 【表 6】

[0088]

	Li(质量%)	Ni(质量%)	Na(质量 ppm)
碳酸 Li 的组成	18	0.16	5800

[0089] (比较例 2)

[0090] 对镍已被提取的清洗液,用氢氧化钠将 pH 调整至 10,然后添加碳酸钠水溶液,生成碳酸锂。

[0091] 将已生成的碳酸锂过滤,用 80℃的温水清洗,干燥。

[0092] 所得的碳酸锂的成分分析结果在表 7 中示出。从该结果可知,在使用氢氧化钠进行碳酸化时的 pH 调整的情况下,即使用温水对已生成的碳酸锂进行清洗,也不能充分除去钠成分。

[0093] 【表 7】

[0094]

	Li(质量%)	Ni(质量%)	Na(质量 ppm)
碳酸 Li 的组成	18	0.16	2400

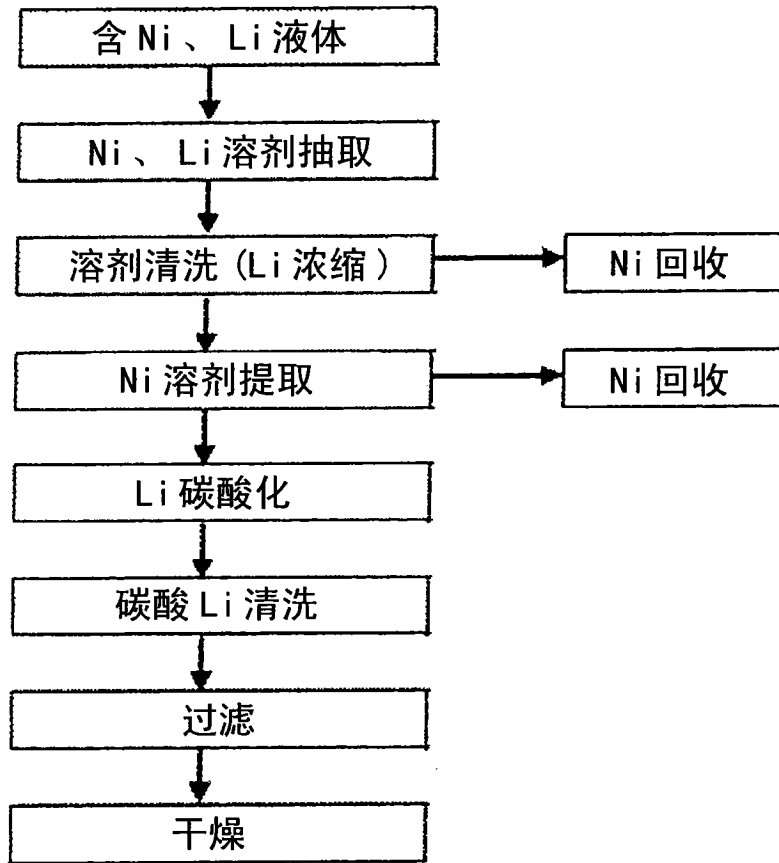


图 1

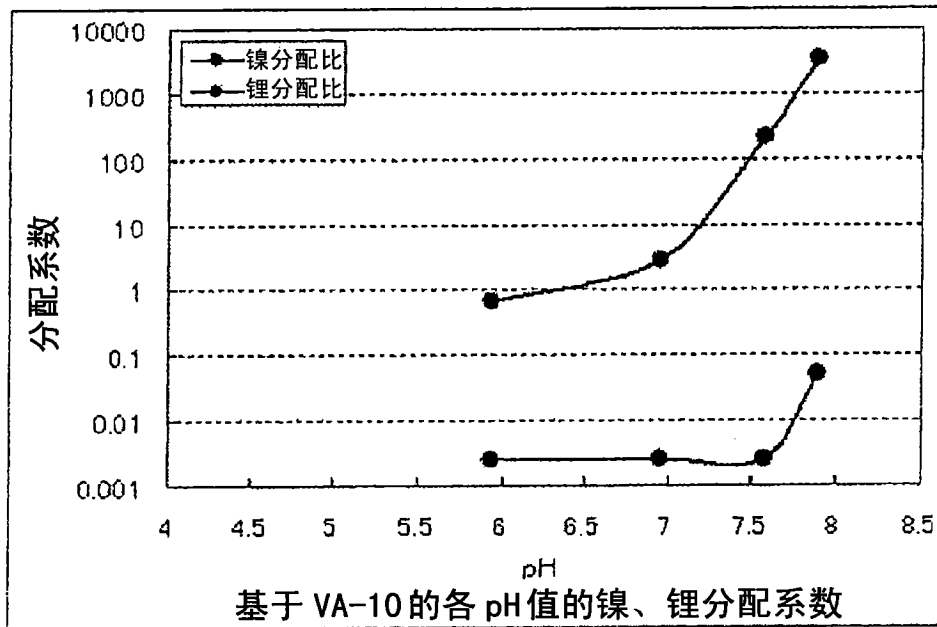


图 2