



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113151680 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 202110171619.9

(22) 申请日 2021.02.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113151680 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 高洁 王蒙蒙 夏永高

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 张柳

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 26/12 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

(56) 对比文件

BE 827642 A, 1975.07.31

CN 101847763 A, 2010.09.29

CN 103627904 A, 2014.03.12

CN 111206148 A, 2020.05.29

CN 111867980 A, 2020.10.30

JP 2012234732 A, 2012.11.29

US 2012068107 A1, 2012.03.22

WO 2014154152 A1, 2014.10.02

gaojie et al..Recovery or lithium

battery.ADVANCED MATERIALS.2014,第3-5页.

高洁等.废旧锂电池中有价金属的回收技术研究.环境科学与管理.2017,第42卷(第4期),第94-97页.

邹超;潘君丽;刘维桥;周全法.湿法回收锂离子电池三元正极材料的进展.电池.2018,(第02期),第1页.

审查员 陈力

权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

一种废旧锂电池回收再利用的方法

(57) 摘要

本发明涉及废旧锂电池回收技术领域,尤其涉及一种废旧锂电池回收再利用的方法,包括:A)将废旧锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液和固体渣;B)将浸出液进行化学除杂和树脂吸附,得到除杂液;C)将除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液;将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,得到电池材料前驱体;将所述氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,得到氢氧化锂固体;D)将氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合,经烧结,得到锂电池正极材料。本发明的技术方案可以将锂和其它金属分离回收,获得高的锂回收率,实现了全部有价金属离子高值化综合回收再利用,整体酸耗量降低。

1. 一种废旧锂电池回收再利用的方法,由以下步骤组成:

A) 将磷酸铁锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液和固体渣;

B) 将所述浸出液进行化学除杂、过滤和树脂吸附,得到除杂液;

所述化学除杂为:

将所述浸出液、铁粉和pH调节剂混合后,进行反应;

所述混合后的混合液的pH为2.8~5.0;浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为10%~100%;所述pH调节剂包括碳酸铵和/或尿素;

所述树脂吸附采用的树脂为氨基磷酸型螯合树脂,树脂吸附的速度为2~6BV,温度为15~50℃;

C) 将所述除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液;

将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,然后过滤、洗涤和干燥,得到磷酸铁前驱体;所述调配后的盐溶液中,P与Fe的摩尔比为0.95~3.0:1;所述碱液包括氨水、碳酸钠溶液和碳酸氢钠溶液中的一种或几种;所述第一助剂为双氧水溶液;

将所述氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,干燥后,得到氢氧化锂固体;

所述双极膜电渗析的装置的酸室输出的酸溶液回用于步骤A);

D) 将所述氢氧化锂固体和所述磷酸铁前驱体混合后,球磨,经烧结,得到锂电池正极材料。

2. 一种废旧锂电池回收再利用的方法,由以下步骤组成:

A) 将镍钴锰三元电池材料、酸液和第二助剂进行反应,过滤后,得到浸出液和固体渣;

B) 将所述浸出液进行化学除杂、过滤和树脂吸附,得到除杂液;

所述化学除杂为:

将所述浸出液、铁粉和pH调节剂混合后,进行反应;

所述混合后的混合液的pH为3.5~5.5;浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为10%~100%;所述pH调节剂包括碳酸锂、碳酸铵和氢氧化锂中的一种或几种;

所述树脂吸附采用的树脂为氨基磷酸型螯合树脂,树脂吸附的速度为2~6BV,温度为15~50℃;

C) 将所述除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液;

将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,然后过滤、洗涤和干燥,得到三元镍钴锰前驱体;所述调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为5~9:0.5~2:0.5~3;所述碱液包括氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液和碳酸氢钠溶液中的一种或几种,所述第一助剂为氨水溶液;

将所述氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,干燥后,得到氢氧化锂固体;

所述双极膜电渗析的装置的酸室输出的酸溶液回用于步骤A);

D) 将所述氢氧化锂固体和所述三元镍钴锰前驱体混合后,球磨,经烧结,得到锂电池正极材料。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤A)中,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂电池材料时,所述酸液包括硫酸和磷酸,所述酸液的浓度为0.1~4mol/L。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤A)中,所述废旧锂电池材料为废旧镍

钴锰三元电池材料时,所述酸液为硫酸,所述酸液的浓度为0.1~4mol/L;

所述第二助剂包括双氧水和硫代硫酸钠中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤A)中,所述反应的温度为15~50℃,时间为30~180min。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤B)中:

所述反应的温度为25~60℃,时间为30~180min。

7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤B)中:

所述反应的温度为25~60℃,时间为30~180min。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤C)中,所述双极膜电渗析的装置包括双极膜、阴离子交换膜和单价阳离子交换膜,构成盐室、酸室和碱室;所述阴离子交换膜和单价阳离子交换膜组对;所述除杂液在三室双极膜电渗析装置中进行双极膜电渗析,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出盐溶液,从酸室输出酸溶液;

进入所述酸室的导电液为硫酸溶液;所述硫酸溶液的质量浓度为0.01%~5%;

进入所述碱室的导电液为氢氧化锂溶液;所述氢氧化锂溶液的质量浓度为0.01%~5%;

所述双极膜电渗析的电流小于4.5A。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤C)中,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂反应的温度为35~90℃,反应的pH值为1.7~2.9。

10. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料,步骤C)中,调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为5:2:3、6:2:2或8:1:1。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤C)中,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂反应的温度为45~80℃,反应的pH值为10~13。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤D)中,

所述球磨的时间为2~6h;

所述烧结的温度为600~900℃,时间为4~12h。

## 一种废旧锂电池回收再利用的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂电池回收技术领域,尤其涉及一种废旧锂电池回收再利用的方法。

### 背景技术

[0002] 废旧锂电池回收成为了亟待解决的重要问题。废旧锂电池如果处置不当,会存在触电、燃爆、腐蚀等安全隐患,在特殊温度、湿度以及接触不良的情况下,甚至会引发自燃或爆炸,例如近期电动汽车动力电池起火等安全事故频发;废旧锂电池富含大量锂、镍、钴等有价金属,是名副其实的“城市矿山”,是解决我国镍、钴、锂等有价金属需求量大、开采困难、很大程度上依赖进口难题的重要解决方案;另外,废旧锂电池中含有的重金属、电解液等如果不能有效回收,将会对土壤、河流等自然环境造成损害。因此,开展废旧锂电池绿色回收具有重要的经济价值、社会价值,对减少环境污染、推动行业可持续发展起着至关重要的作用。

[0003] 目前,国内废旧锂电池回收工艺主要以湿法回收为主。通常将废旧锂电池材料加入硫酸溶液浸出,得到含锂、镍、钴等的有价金属溶液,然后经过多级萃取工艺得到不同金属的盐溶液,镍、钴等金属盐溶液经过蒸发结晶得到对应金属盐产品,最后锂溶液再加入碳酸钠发生沉锂反应后得到碳酸锂产品,然后碳酸锂和金属盐产品再分别出售到前驱体厂家和正极材料厂家进行生产。

[0004] 上述回收工艺的缺陷包括:

[0005] 目前的废旧锂电池回收工艺是将锂和镍钴等金属分开回收,得到不同产品,然后分别出售给前驱体厂家和正极材料厂家,资源循环流程长;

[0006] 锂的回收通常是在整个工艺流程的末端进行,锂回收率较低,且生产的产品通常是碳酸锂;

[0007] 目前废旧锂电池回收工艺首先是酸浸处理,且后续工艺又需要中和处理酸,整体对硫酸的消耗量较大;

[0008] 根据市场对高比容量材料的需求变化,目前高镍正极材料市场份额逐渐增大,而高镍正极材料的生产需要用氢氧化锂,目前废旧锂电池回收的大部分锂盐产品都只是碳酸锂,不能够直接提供氢氧化锂产品。

[0009] CN 111867980A公开了一种将含镍、钴、锂等金属硫酸盐与螯合剂反应得到金属氢氧化物固体和包括硫酸锂的液体,然后硫酸锂的液体采用两室单极或双极膜电解工艺得到氢氧化锂,电渗析原料为单一硫酸锂溶液,生产镍钴锰氢氧化物需要消耗各类化学化工试剂且用量大,生产成本低,工艺流程长。

### 发明内容

[0010] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种废旧锂电池回收再利用的方法,实现了废旧锂电池材料的有效综合利用。

- [0011] 本发明还提供了一种废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:
- [0012] A) 将废旧锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液;
- [0013] B) 将所述浸出液进行化学除杂和树脂吸附,得到除杂液;
- [0014] C) 将所述除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液;
- [0015] 将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,得到电池材料前驱体;
- [0016] 将所述氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,得到氢氧化锂固体;
- [0017] D) 将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合,经烧结,得到锂电池正极材料。
- [0018] 优选的,步骤A)中,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂电池材料;
- [0019] 所述酸液包括硫酸和磷酸,所述酸液的浓度为0.1~4mol/L。
- [0020] 优选的,步骤A)中,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料,所述反应的原料还包括第二助剂;
- [0021] 所述第二助剂包括双氧水和硫代硫酸钠中的一种或几种;
- [0022] 所述酸液为硫酸,所述酸液的浓度为0.1~4mol/L。
- [0023] 优选的,步骤A)中,所述反应的温度为15~50℃,时间为30~180min。
- [0024] 优选的,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂材料时,步骤B)中:
- [0025] 所述化学除杂包括:
- [0026] 将所述浸出液、铁粉和pH调节剂混合后,进行反应;
- [0027] 所述混合后的混合液的pH为2.8~5.0;浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为10%~100%;所述pH调节剂包括碳酸铵和/或尿素;所述反应的温度为25~60℃,时间为30~180min;
- [0028] 所述树脂吸附采用的树脂为氨基磷酸型螯合树脂,树脂吸附的速度为2~6BV,温度为15~50℃。
- [0029] 优选的,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料时,步骤B)中:
- [0030] 所述化学除杂包括:
- [0031] 将所述浸出液、铁粉和pH调节剂混合后,进行反应;
- [0032] 所述混合后的混合液的pH为3.5~5.5;浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为10%~100%;所述pH调节剂包括碳酸锂、碳酸铵和氢氧化锂中的一种或几种;所述反应的温度为25~60℃,时间为30~180min;
- [0033] 所述树脂吸附采用的树脂为氨基磷酸型螯合树脂,树脂吸附速度为2~6BV,温度为15~50℃。
- [0034] 优选的,步骤C)中,所述双极膜电渗析的装置包括双极膜、阴离子交换膜和单价阳离子交换膜,构成盐室、酸室和碱室;所述阴离子交换膜和单价阳离子交换膜组对;所述除杂液在三室双极膜电渗析装置中进行双极膜电渗析,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出盐溶液,从酸室输出酸溶液;
- [0035] 进入所述酸室的导电液为硫酸溶液;所述硫酸溶液的质量浓度为0.01%~5%;
- [0036] 进入所述碱室的导电液为氢氧化锂溶液;所述氢氧化锂溶液的质量浓度为0.01%~5%;
- [0037] 所述双极膜电渗析的电流小于4.5A;

- [0038] 所述酸室输出的酸溶液回用于步骤A)。
- [0039] 优选的,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂电池材料,步骤C)中,调配后的盐溶液中,P与Fe的摩尔比为0.95~3.0:1。
- [0040] 优选的,步骤C)中,所述碱液包括氨水、碳酸钠溶液和碳酸氢钠溶液中的一种或几种,所述第一助剂为双氧水溶液,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂反应的温度为35~90℃,反应的pH值为1.7~2.9,得到磷酸铁前驱体。
- [0041] 优选的,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料,步骤C)中,调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为5:2:3、6:2:2或8:1:1。
- [0042] 优选的,步骤C)中,所述碱液包括氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液和碳酸氢钠溶液中的一种或几种,所述第一助剂为氨水溶液,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂反应的温度为45~80℃,反应的pH值为10~13,得到三元镍钴锰前驱体。
- [0043] 优选的,步骤D)中,将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合后,还包括球磨;
- [0044] 所述球磨的时间为2~6h;
- [0045] 所述烧结的温度为600~900℃,时间为4~12h。
- [0046] 本发明提供了一种废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:A)将废旧锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液;B)将所述浸出液进行化学除杂和树脂吸附,得到除杂液;C)将所述除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液;将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,得到电池材料前驱体;将所述氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,得到氢氧化锂固体;D)将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合,经烧结,得到锂电池正极材料。本发明提供的技术方案可以将锂与其它有价金属离子分开,直接得到纯净的氢氧化锂溶液和其它不含锂的有价金属离子溶液,锂的回收率高,且可一步生产得到氢氧化锂;实现了全部有价金属离子高值化综合回收再利用,电渗析的副产物酸液,可以直接回用到浸出工段,降低了整体酸耗量;同时,将回收得到的金属盐溶液用于合成前驱体,然后利用回收得到的氢氧化锂与前驱体材料进行混合烧结,得到新合成的正极材料,实现最终产出产品为新合成后的正极材料,大幅缩短资源循环流程,避免了社会资源浪费。

## 附图说明

- [0047] 图1为本发明采用废旧磷酸铁锂材料作为废旧锂电池材料得到的除杂液进行双极膜电渗析的原理示意图;
- [0048] 图2为本发明采用废旧镍钴锰三元电池材料作为废旧锂电池材料得到的除杂液进行双极膜电渗析的原理示意图;
- [0049] 图3为本发明的一个实施例提供的一种废旧锂电池回收再利用的工艺流程图;
- [0050] 图4为本发明实施例1中三元镍钴锰前驱体的XRD图;
- [0051] 图5为本发明实施例1中锂电池正极材料的XRD图;
- [0052] 图6为本发明实施例3中磷酸铁前驱体的XRD图;
- [0053] 图7为本发明实施例3中锂电池正极材料的XRD图。

## 具体实施方式

[0054] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0055] 本发明提供了一种废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0056] A)将废旧锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液;

[0057] B)将所述浸出液进行化学除杂和树脂吸附,得到除杂液;

[0058] C)将所述除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液;

[0059] 将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,得到电池材料前驱体;

[0060] 将所述氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,得到氢氧化锂固体;

[0061] D)将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合,经烧结,得到锂电池正极材料。

[0062] 本发明先将废旧锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液和固体渣。

[0063] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂电池材料或废旧镍钴锰三元电池材料。

[0064] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂电池材料。

[0065] 具体的,包括:

[0066] 将磷酸铁锂电池材料和酸液进行反应,过滤后,得到浸出液和固体渣。

[0067] 在本发明的某些实施例中,所述酸液包括硫酸和磷酸,所述酸液的浓度为0.1~4mol/L。在某些实施例中,所述酸液的浓度为1mol/L或3mol/L。

[0068] 在本发明的某些实施例中,所述磷酸铁锂电池材料和酸液的质量比为1:1~5。在某些实施例中,所述磷酸铁锂电池材料和酸液的质量比为1:3或1:2。

[0069] 在本发明的某些实施例中,所述反应的温度为15~50℃,时间为30~180min。在某些实施例中,所述反应的温度为30℃或50℃。在某些实施例中,所述反应的时间为90min或120min。

[0070] 本发明对所述过滤的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的过滤方法即可。

[0071] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料,所述反应的原料还包括第二助剂。

[0072] 具体的,包括:

[0073] 将镍钴锰三元电池材料、酸液和第二助剂进行反应,过滤后,得到浸出液和固体渣。

[0074] 在本发明的某些实施例中,所述酸液为硫酸,所述酸液的浓度为0.1~4mol/L。在某些实施例中,所述酸液的浓度为1mol/L或2mol/L。

[0075] 在本发明的某些实施例中,所述镍钴锰三元电池材料和酸液的质量比为1:1~3。在某些实施例中,所述镍钴锰三元电池材料和酸液的质量比为1:1或1:2。

[0076] 在本发明的某些实施例中,所述第二助剂包括双氧水和硫代硫酸钠中的一种或几种。

[0077] 在本发明的某些实施例中,所述镍钴锰三元电池材料和第二助剂的质量比为1:0.1~2。在某些实施例中,所述镍钴锰三元电池材料和第二助剂的质量比为1:0.5或1:1。

[0078] 在本发明的某些实施例中,所述反应的温度为15~50℃,时间为30~120min。在某些实施例中,所述反应的温度为20℃或40℃。在某些实施例中,所述反应的时间为60min或80min。

[0079] 本发明对所述过滤的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的过滤方法即可。

[0080] 得到浸出液后,将所述浸出液进行化学除杂和树脂吸附,得到除杂液和除杂渣。

[0081] 当所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂材料时:

[0082] 在本发明的某些实施例中,所述化学除杂包括:

[0083] 将所述浸出液、铁粉和pH调节剂混合后,进行反应。

[0084] 在本发明的某些实施例中,所述混合后的混合液的pH为2.8~5.0。在某些实施例中,所述混合后的混合液的pH为3.0。

[0085] 在本发明的某些实施例中,浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为10%~100%。在某些实施例中,浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为30%或60%。

[0086] 在本发明的某些实施例中,所述pH调节剂包括碳酸铵和/或尿素。

[0087] 在本发明的某些实施例中,所述反应的温度为25~60℃,时间为30~180min。在某些实施例中,所述反应的温度为40℃或50℃。在某些实施例中,所述反应的时间为90min或120min。

[0088] 在本发明的某些实施例中,所述化学除杂后,还包括:过滤。本发明对所述过滤的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的过滤方法即可。

[0089] 在本发明的某些实施例中,所述树脂吸附采用的树脂为氨基磷酸型螯合树脂,可以为一般市售。

[0090] 在本发明的某些实施例中,树脂吸附的速度为2~6BV。在某些实施例中,树脂吸附的速度为2BV或4BV。

[0091] 在本发明的某些实施例中,树脂吸附的温度为15~50℃。在某些实施例中,树脂吸附的温度为45℃或25℃。

[0092] 当所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料时:

[0093] 在本发明的某些实施例中,所述化学除杂包括:

[0094] 将所述浸出液、铁粉和pH调节剂混合后,进行反应。

[0095] 在本发明的某些实施例中,所述混合后的混合液的pH为3.5~5.5。在某些实施例中,所述混合后的混合液的pH为4.0。

[0096] 在本发明的某些实施例中,浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为10%~100%。在某些实施例中,浸出液和铁粉混合中,铁粉的过量系数为20%。

[0097] 在本发明的某些实施例中,所述pH调节剂包括碳酸锂、碳酸铵和氢氧化锂中的一种或几种。

[0098] 在本发明的某些实施例中,所述反应的温度为25~60℃,时间为30~180min。在某些实施例中,所述反应的温度为35℃或40℃。在某些实施例中,所述反应的时间为60min或120min。



[0099] 在本发明的某些实施例中,所述化学除杂后,还包括:过滤。本发明对所述过滤的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的过滤方法即可。

[0100] 在本发明的某些实施例中,所述树脂吸附采用的树脂为氨基磷酸型螯合树脂,可以为一般市售。

[0101] 在本发明的某些实施例中,树脂吸附的速度为2~6BV。在某些实施例中,树脂吸附的速度为3BV或6BV。

[0102] 在本发明的某些实施例中,树脂吸附的温度为15~50℃。在某些实施例中,树脂吸附的温度为30℃或40℃。

[0103] 得到除杂液后,将所述除杂液进行双极膜电渗析,得到氢氧化锂溶液、酸溶液和盐溶液。

[0104] 在本发明的某些实施例中,所述双极膜电渗析的装置为三室双极膜电渗析装置。具体的,包括双极膜、阴离子交换膜和单价阳离子交换膜,构成盐室、酸室和碱室;所述阴离子交换膜和单价阳离子交换膜组对。所述除杂液进入三室双极膜电渗析装置中的盐室进行双极膜电渗析,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出盐溶液,从酸室输出酸溶液。

[0105] 在本发明的某些实施例中,所述双极膜、阴离子交换膜和单价阳离子交换膜的设置方式如图1和图2所示。图1为本发明采用废旧磷酸铁锂材料作为废旧锂电池材料得到的除杂液进行双极膜电渗析的原理示意图,图2为本发明采用废旧镍钴锰三元电池材料作为废旧锂电池材料得到的除杂液进行双极膜电渗析的原理示意图。其中,BP膜为双极膜,A膜为阴离子交换膜,C膜为单价阳离子交换膜,导电液A为进入所述酸室的导电液,导电液B为进入所述碱室的导电液。

[0106] 本发明对所述双极膜、阴离子交换膜和单价阳离子交换膜的材质并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的双极膜、阴离子交换膜和单价阳离子交换膜的材质即可。

[0107] 在本发明的某些实施例中,进入所述酸室的导电液为硫酸溶液;所述硫酸溶液的质量浓度为0.01%~5%。在某些实施例中,硫酸溶液的质量浓度为0.05%、1.0%或1.1%。

[0108] 在本发明的某些实施例中,进入所述碱室的导电液为氢氧化锂溶液;所述氢氧化锂溶液的质量浓度为0.01%~5%。在某些实施例中,所述氢氧化锂溶液的质量浓度为0.05%、1.0%或1.1%。

[0109] 在本发明的某些实施例中,双极膜电渗析的电流小于4.5A。在某些实施例中,双极膜电渗析的电流为4.0A、3.5A、3.8A或3.0A。

[0110] 在本发明的某些实施例中,所述酸室输出的酸溶液回用于步骤A)。

[0111] 本发明将所述盐溶液按照元素比例进行调配,调配后的盐溶液、碱液和第一助剂进行反应,得到电池材料前驱体。

[0112] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂电池材料时:

[0113] 调配后的盐溶液中,P与Fe的摩尔比为0.95~3.0:1;在某些实施例中,调配后的盐溶液中,P与Fe的摩尔比为1:1或3:1;

[0114] 所述碱液包括氨水、碳酸钠溶液和碳酸氢钠溶液中的一种或几种;所述碱液的质量浓度为1%~30%;

[0115] 所述第一助剂为双氧水溶液;所述双氧水溶液的质量浓度为1%~30%;

[0116] 调配后的盐溶液和第一助剂的质量比为10~12:1~3;在某些实施例中,调配后的盐溶液和第一助剂的质量比为10:1或11:2;

[0117] 调配后的盐溶液、碱液和第一助剂反应的温度为35~90℃,反应的pH值为1.7~2.9,时间为0.5~5h;在某些实施例中,所述反应的温度为50℃或80℃;在某些实施例中,所述反应的pH值为2.0或2.7;在某些实施例中,所述反应的时间为1h或2h;

[0118] 所述反应后,还包括过滤、洗涤和干燥;本发明对所述过滤、洗涤和干燥的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的过滤、洗涤和干燥的方法即可;

[0119] 得到的电池材料前驱体为磷酸铁前驱体。

[0120] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料时:

[0121] 调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为5~9:0.5~2:0.5~3。在某些实施例中,调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为5:2:3、6:2:2或8:1:1。

[0122] 所述碱液包括氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液和碳酸氢钠溶液中的一种或几种;所述碱液的质量浓度为5%~30%;

[0123] 所述第一助剂为氨水溶液;所述氨水溶液的质量浓度为5%~30%;

[0124] 调配后的盐溶液和第一助剂的质量比为9~12:0.8~1.2;在某些实施例中,调配后的盐溶液和第一助剂的质量比为10:1或11:0.9;

[0125] 调配后的盐溶液、碱液和第一助剂反应的温度为45~80℃,反应的pH值为10~13,时间为10h~100h;在某些实施例中,所述反应的温度为50℃或60℃;在某些实施例中,所述反应的pH值为11.5或10.5;在某些实施例中,所述反应的时间为80h或60h;

[0126] 所述反应后,还包括过滤、洗涤和干燥;本发明对所述过滤、洗涤和干燥的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的过滤、洗涤和干燥的方法即可;

[0127] 得到的电池材料前驱体为三元镍钴锰前驱体。

[0128] 本发明中,从三室双极膜电渗析装置的碱室输出的氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,得到氢氧化锂固体。本发明对所述蒸发结晶的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的蒸发结晶的方法即可。

[0129] 在本发明的某些实施例中,所述蒸发结晶后,还包括干燥。本发明对所述干燥的方法和参数并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的干燥方法和参数即可。

[0130] 得到电池材料前驱体和氢氧化锂固体后,将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合,经烧结,得到锂电池正极材料。

[0131] 在本发明的某些实施例中,将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合中,所述氢氧化锂固体的过量系数为2%~10%。在某些实施例中,将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合中,所述氢氧化锂固体的过量系数为5%、8%、3%或10%。

[0132] 在本发明的某些实施例中,将所述氢氧化锂固体和电池材料前驱体混合后,还包括球磨。

[0133] 在本发明的某些实施例中,所述球磨的时间为2~6h。在某些实施例中,所述球磨的时间为3h、5h、6h或4h。

[0134] 在本发明的某些实施例中,所述烧结的温度为600~900℃,时间为4~12h。在某些实施例中,所述烧结的温度为700℃、900℃、600℃或800℃。在某些实施例中,所述烧结的时间为10h、6h、8h或12h。

[0135] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧磷酸铁锂材料时,所述烧结在氩气气氛或氮气气氛下进行。

[0136] 在本发明的某些实施例中,所述废旧锂电池材料为废旧镍钴锰三元电池材料时,所述烧结在氧气的气氛下进行。

[0137] 本发明对上文采用的原料的来源并无特殊的限制,可以为一般市售。

[0138] 图3为本发明的一个实施例提供的一种废旧锂电池回收再利用的工艺流程图。

[0139] 本发明提供的技术方案可以将锂与其它有价金属离子分开,直接得到纯净的氢氧化锂溶液和其它不含锂的有价金属离子溶液,锂的回收率高,且可一步生产得到氢氧化锂;实现了全部有价金属离子高值化综合回收再利用,电渗析的副产物酸液,可以直接回用到浸出工段,降低了整体酸耗量;同时,将回收得到的金属盐溶液用于合成前驱体,然后利用回收得到的氢氧化锂与前驱体材料进行混合烧结,得到新合成的正极材料,实现最终产出产品为新合成后的正极材料,大幅缩短资源循环流程,避免了社会资源浪费。

[0140] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种废旧锂电池回收再利用的方法进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0141] 以下实施例中所用的原料均为一般市售。

[0142] 实施例1

[0143] 废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0144] 1) 将废旧镍钴锰三元锂电池材料、1mol/L的硫酸和双氧水按照质量比为1:1:0.5加入到反应釜中,在20℃下反应60min,过滤,得到浸出液和固体渣,锂的浸出率为98.5%;

[0145] 2) 将步骤1)得到的浸出液加入过量系数为20%的铁粉,然后加入碳酸锂调节溶液pH至4.0,35℃反应60min,过滤,然后将30℃的滤液以3BV流速通过树脂吸附柱(树脂为氨基磷酸型螯合树脂),得到除杂液;

[0146] 3) 将步骤2)得到的除杂液通入到三室双极膜电渗析装置中的盐室,进入三室双极膜电渗析装置酸室的导电液为质量浓度为0.05%的硫酸溶液,进入三室双极膜电渗析装置碱室的导电液为质量浓度为0.05%的氢氧化锂溶液,经过4.0A电流作用,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出有价金属盐溶液,从酸室输出酸溶液;

[0147] 4) 将电渗析酸室输出的酸溶液回用于步骤1)中进行浸出;

[0148] 5) 将步骤3)盐室输出的盐溶液进行元素调配,调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为8:1:1,调配后的盐溶液、氢氧化钠溶液(质量浓度为5%)和氨水溶液(质量浓度为10%)加入合成反应釜中,其中,调配后的盐溶液和氨水溶液的质量比为10:1,在50℃下,控制pH为11.5反应80h后,经过滤、洗涤、干燥后得到三元镍钴锰前驱体;

[0149] 6) 将步骤3)碱室输出的氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,干燥后,得到氢氧化锂固体;

[0150] 7) 将步骤6)得到的氢氧化锂固体按照过量系数为5%和步骤5)得到的三元镍钴锰前驱体混合,然后球磨3h,在氧气氛围下,700℃烧结10h后,得到锂电池正极材料。

[0151] 本实施例利用X射线衍射仪对得到的三元镍钴锰前驱体进行分析,得到本发明实施例1中三元镍钴锰前驱体的XRD图,如图4所示。图4为本发明实施例1中三元镍钴锰前驱体的XRD图。从图4可以看到,合成的三元前驱体为NCM811结构。

[0152] 本实施例还利用X射线衍射仪对得到的锂电池正极材料进行分析,得到本发明实施例1中锂电池正极材料的XRD图,如图5所示。图5为本发明实施例1中锂电池正极材料的

XRD图。从图5可以看到,得到的正极材料为811三元正极材料结构。

#### [0153] 实施例2

[0154] 废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0155] 1) 将废旧镍钴锰三元锂电池材料、2mol/L的硫酸和硫代硫酸钠按照质量比为1:2:1加入到反应釜中,在40℃下反应80min,过滤,得到浸出液和固体渣,锂的浸出率为99.6%;

[0156] 2) 将步骤1)得到的浸出液加入过量系数为50%的铁粉,然后加入氢氧化锂调节溶液pH至5.0,40℃反应120min,过滤,然后将40℃的滤液以6BV流速通过树脂吸附柱(树脂为氨基磷酸型螯合树脂),得到除杂液;

[0157] 3) 将步骤2)得到的除杂液通入到三室双极膜电渗析装置中的盐室,进入三室双极膜电渗析装置酸室的导电液为质量浓度为1.0%的硫酸溶液,进入三室双极膜电渗析装置碱室的导电液为质量浓度为1.0%的氢氧化锂溶液,经过3.5A电流作用,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出有价金属盐溶液,从酸室输出酸溶液;

[0158] 4) 将电渗析酸室输出的酸溶液回用于步骤1)中进行浸出;

[0159] 5) 将步骤3)盐室输出的盐溶液进行元素调配,调配后的盐溶液中,Ni、Co和Mn的摩尔比为8:1:1,调配后的盐溶液、氢氧化钠溶液(质量浓度为10%) 和氨水溶液(质量浓度为25%) 加入合成反应釜中,其中,调配后的盐溶液和氨水溶液的质量比为11:0.9,在60℃下,控制pH为10.5反应60h后,经过滤、洗涤、干燥后得到三元镍钴锰前驱体;

[0160] 6) 将步骤3)碱室输出的氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,干燥后,得到氢氧化锂固体;

[0161] 7) 将步骤6)得到的氢氧化锂固体按照过量系数为8%和步骤5)得到的三元镍钴锰前驱体混合,然后球磨5h,在氧气氛围下,900℃烧结6h后,得到锂电池正极材料。

#### [0162] 实施例3

[0163] 废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0164] 1) 将废旧磷酸铁锂电池材料和1mol/L的硫酸按照质量比为1:3加入到反应釜中,在30℃下反应90min,过滤,得到浸出液和固体渣,锂的浸出率为99.5%;

[0165] 2) 将步骤1)得到的浸出液加入过量系数为30%的铁粉,然后加入碳酸铵调节溶液pH至3.0,在40℃下反应90min,过滤,然后将25℃的滤液以2BV流速通过树脂吸附柱(树脂为氨基磷酸型螯合树脂),得到除杂液;

[0166] 3) 将步骤2)得到的除杂液通入到三室双极膜电渗析装置中的盐室,进入三室双极膜电渗析装置酸室的导电液为质量浓度为0.05%的硫酸溶液,进入三室双极膜电渗析装置碱室的导电液为质量浓度为0.05%的氢氧化锂溶液,经过3.8A电流作用,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出有价金属盐溶液,从酸室输出酸溶液;

[0167] 4) 将电渗析酸室输出的酸溶液回用于步骤1)中进行浸出;

[0168] 5) 将步骤3)盐室输出的盐溶液进行元素调配,调配后的盐溶液中,P与Fe的摩尔比为1:1,调配后的盐溶液、氨水溶液(质量浓度为5%) 和双氧水溶液(质量浓度为5%) 加入合成反应釜中,其中,调配后的盐溶液和双氧水溶液的质量比为10:1加入合成反应釜中,在50℃下,控制pH为2.0反应1h后,经过滤、洗涤、干燥后得到磷酸铁前驱体;

[0169] 6) 将步骤3)碱室输出的氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,干燥后,得到氢氧化锂固体;

[0170] 7) 将步骤6)得到的氢氧化锂固体按照过量系数为3%和步骤5)得到的磷酸铁前驱体混合,然后球磨6h,在氮气氛围下,600℃烧结8h后,得到锂电池正极材料。

[0171] 本实施例利用X射线衍射仪对得到的磷酸铁前驱体进行分析,得到本发明实施例3中磷酸铁前驱体的XRD图,如图6所示。图6为本发明实施例3中磷酸铁前驱体的XRD图。从XRD图谱可以看出,合成的前驱体为磷酸铁。

[0172] 本实施例还利用X射线衍射仪对得到的锂电池正极材料进行分析,得到本发明实施例3中锂电池正极材料的XRD图,如图7所示。图7为本发明实施例3中锂电池正极材料的XRD图。从XRD图谱可以看到,合成的材料为磷酸铁锂正极材料。

[0173] 实施例4

[0174] 废旧锂电池回收再利用的方法,包括以下步骤:

[0175] 1) 将废旧磷酸铁锂电池材料和3mol/L的硫酸按照质量比为1:2加入到反应釜中,在50℃下反应120min,过滤,得到浸出液和固体渣,锂的浸出率为99.9%;

[0176] 2) 将步骤1)得到的浸出液加入过量系数为60%的铁粉,然后加入尿素调节溶液pH至4.5,在50℃下反应120min,过滤,然后将45℃滤液以4BV流速通过树脂吸附柱,得到除杂液;

[0177] 3) 将步骤2)得到的除杂液通入到三室双极膜电渗析装置中的盐室,进入三室双极膜电渗析装置酸室的导电液为质量浓度为1.1%的硫酸溶液,进入三室双极膜电渗析装置碱室的导电液为质量浓度为1.1%的氢氧化锂溶液,经过3.0A电流作用,最终从碱室输出氢氧化锂溶液,从盐室输出有价金属盐溶液,从酸室输出酸溶液;

[0178] 4) 将电渗析酸室输出的酸溶液回用于步骤1)中进行浸出;

[0179] 5) 将步骤3)盐室输出的盐溶液进行元素调配,调配后的盐溶液中,P与Fe的摩尔比为3:1,调配后的盐溶液、碳酸钠溶液(质量浓度为10%)和双氧水溶液(质量浓度为15%)加入合成反应釜中,其中,调配后的盐溶液和双氧水溶液的质量比为11:2加入合成反应釜中,在80℃下,控制pH为2.7反应2h后,经过滤、洗涤、干燥后得到磷酸铁前驱体;

[0180] 6) 将步骤3)碱室输出的氢氧化锂溶液进行蒸发结晶,干燥后,得到氢氧化锂固体;

[0181] 7) 将步骤6)得到的氢氧化锂固体按照过量系数为10%和步骤5)得到的磷酸铁前驱体混合,然后球磨4h,在氮气氛围下,800℃烧结12h后,得到锂电池正极材料。

[0182] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

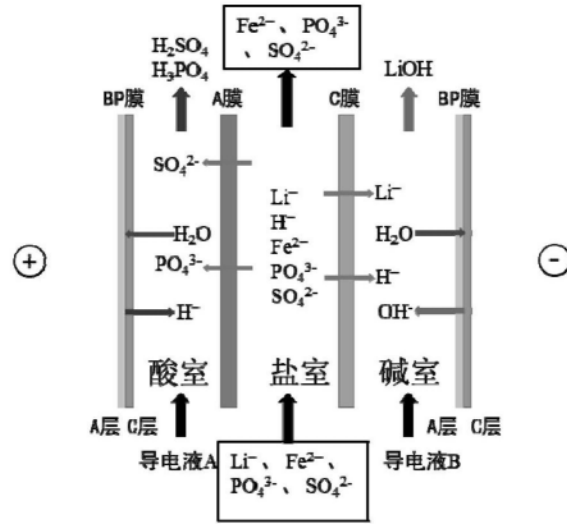


图1

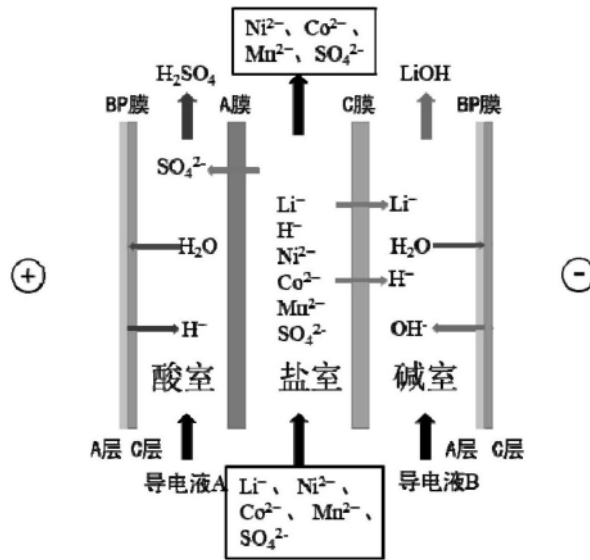


图2

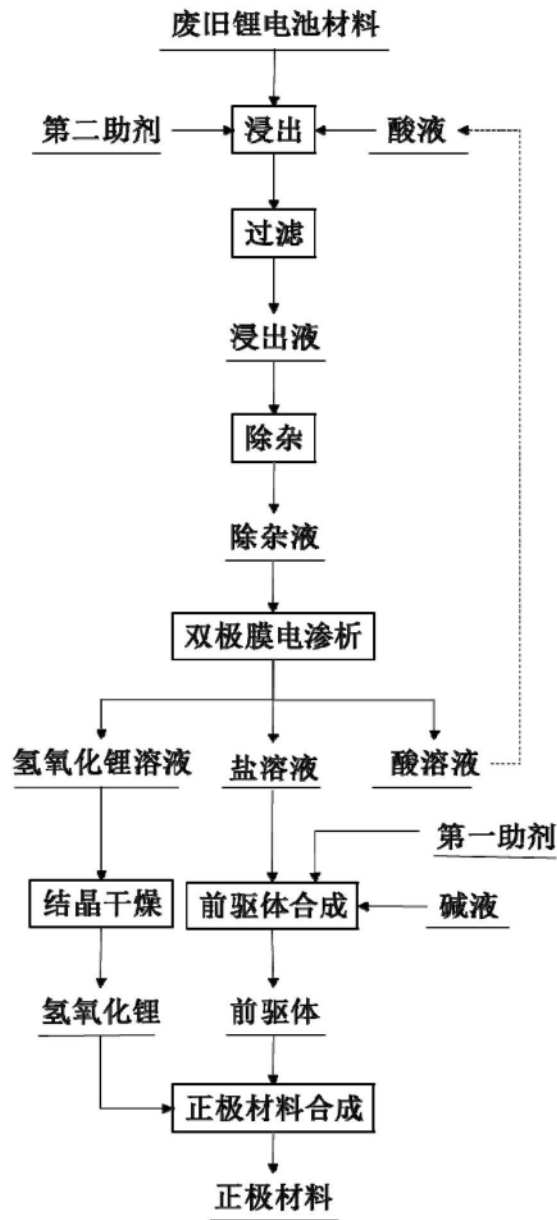


图3

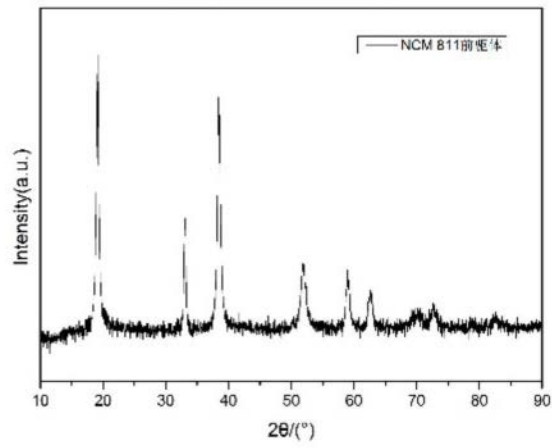


图4

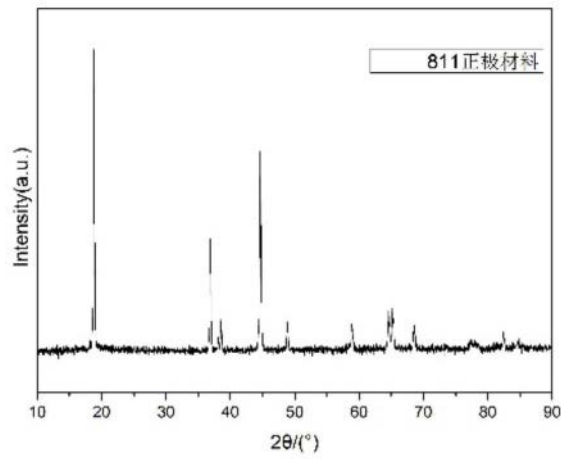


图5

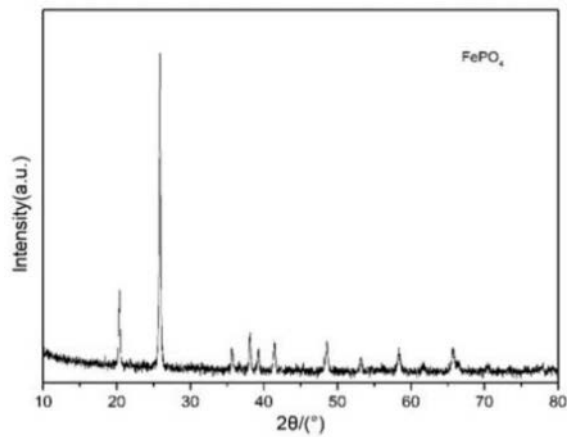


图6



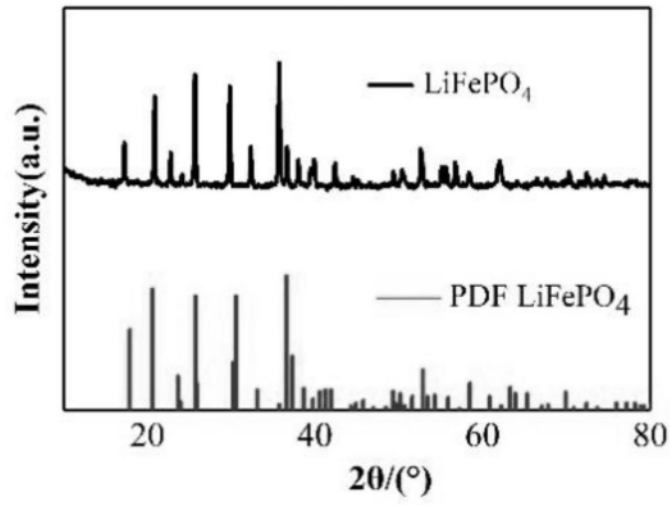


图7