



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105742744 B

(45)授权公告日 2017. 10. 31

(21)申请号 201610120877.3

G22B 7/00(2006.01)

(22)申请日 2016.03.03

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105742744 A

CN 102676827 A, 2012.09.19,
CN 105098279 A, 2015.11.25,
CN 104241724 A, 2014.12.24,
CN 102244309 A, 2011.11.16,

(43)申请公布日 2016.07.06

(73)专利权人 中南大学
地址 410000 湖南省长沙市岳麓区岳麓山
左家垅

审查员 尹朝丽

(72)发明人 郭学益 曹笑 田庆华 黄国勇

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213

代理人 杨斌

(51)Int.Cl.

H01M 10/54(2006.01)

G22B 26/12(2006.01)

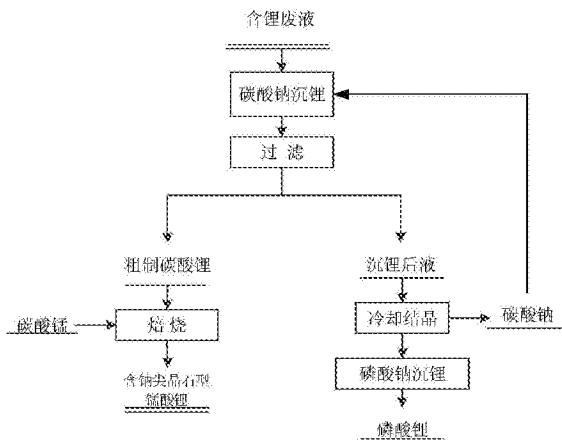
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种从废旧锂离子电池回收过程产生的含
锂废液中提取锂的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从废旧锂离子电池回收
过程产生的含锂废液中提取锂的方法,包括以下
步骤:(1)以碳酸钠为沉淀剂,将碳酸钠加入到含
锂废液中进行搅拌反应,然后过滤得到沉锂后液
和粗制碳酸锂;(2)将步骤(1)得到的粗制碳酸锂
与碳酸锰混合均匀,然后进行焙烧处理,得含钠
尖晶石型锰酸锂。该方法提锂回收率高,清洁环
保,产品种类丰富多样。



1. 一种从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法,包括以下步骤:

(1) 以碳酸钠为沉淀剂,将碳酸钠加入到含锂废液中进行搅拌反应,然后过滤得到沉锂后液和粗制碳酸锂,所述粗制碳酸锂中碳酸钠的质量分数为15%~25%;将所述沉锂后液冷却结晶后过滤,得到碳酸钠和提取滤液,将所得碳酸钠返回至沉锂步骤中重复利用,向所述提取滤液中加入磷酸钠搅拌反应,反应完成后过滤得到滤饼,再将滤饼洗涤、干燥后得到磷酸锂;

(2) 将步骤(1)得到的粗制碳酸锂与碳酸锰混合均匀,然后进行焙烧处理,得含钠尖晶石型锰酸锂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述冷却结晶的温度为5℃~10℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述磷酸钠与提取滤液中锂离子的摩尔比为(1~1.1):3。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述提取滤液中加入磷酸钠搅拌反应的反应温度为25℃~60℃,反应时间为0.5~2小时。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,碳酸钠的加入量为碳酸钠理论溶解度的1~1.1倍,反应温度为40℃~70℃,反应时间为0.5~2小时。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,含锂废液为回收废旧锂离子电池正极材料过程中产生的含锂废液,所述含锂废液中锂离子的浓度为4g/L~10g/L。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的方法,其特征在于:所述步骤(2)中,焙烧温度为500℃~800℃,焙烧时间为3~8小时。

一种从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂离子电池中的锂回收技术领域,具体涉及一种从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法。

背景技术

[0002] 自1990年实现商业化以来,锂离子电池由于其比容量高、循环寿命长、工作温度范围宽、无记忆效应等特点得到了广泛应用。随着锂电行业的飞速发展,我国已经成为了世界上最大的电池生产国,年产锂离子电池约40亿只,且以每年15%的速度稳步增长。2014年,我国新能源汽车累计销量约6万辆,同比增长4倍,有望在2015年跃居世界第一位。2015年我国动力电池累计报废量约为1000吨,据预测,到2020年前后,我国各种动力车用电池报废量将超过1万吨。电池的使用寿命仅为2-3年,废旧锂离子电池及生产废料的处理已成为电池行业清洁生产急需解决的难题。

[0003] 目前,国内外对废旧锂离子电池的回收,主要集中在对钴、镍等金属的回收,而针对锂金属回收的方法则相对较少。废旧锂离子电池正极材料经浸出、沉淀、萃取等方法提出钴和镍后,得到含锂废液,目前大多数企业对含锂废液不加回收,作为废液处理,造成了大量的锂资源流失。由于含锂废液中锂离子的浓度较低,若采用传统的碳酸盐沉淀法回收则存在如下问题:(1)回收率低,溶液中的残锂量高,得到的产品单一且纯度低;(2)碳酸锂沉淀物由于微溶于水,在洗涤提纯过程中一方面会导致产品损失,另一方面会造成大量废水的产生,不够经济环保。因此,急需开发一种经济、高效和清洁的锂回收方法。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,克服现有技术中的不足,提供一种从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法,该方法通过分步提锂的方式提高了锂资源的利用率,提锂过程更加经济环保,得到的产品种类丰富多样。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法,包括以下步骤:

[0007] (1)以碳酸钠为沉淀剂,将碳酸钠加入到含锂废液中进行搅拌反应,然后过滤得到沉锂后液和粗制碳酸锂;

[0008] (2)将步骤(1)得到的粗制碳酸锂与碳酸锰混合均匀,然后进行焙烧处理,得含钠尖晶石型锰酸锂。

[0009] 上述的方法,优选的,将所述步骤(1)中得到的沉锂后液冷却结晶后过滤,得到碳酸钠和提取滤液;向所述提取滤液中加入磷酸钠搅拌反应,反应完成后过滤得到滤饼,再将滤饼洗涤、干燥后得到磷酸锂。

[0010] 上述的方法,优选的,将所述沉锂后液冷却结晶后过滤得到的碳酸钠返回至步骤

(1) 中重复利用。通过回收滤液中的碳酸钠并将其返回步骤(1)中进行循环使用,一方面可以节省资源,降低成本;另一方面可以减少对下个步骤中磷酸锂合成工艺的影响(可以提高磷酸锂产品的纯度),简化后续处理工序,减少废水的排放。

[0011] 上述的方法,优选的,所述冷却结晶的温度为 $5^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。结合能耗及可操作性等因素,选择该区间的冷却结晶温度所达到的效果最佳。

[0012] 上述的方法,优选的,所述磷酸钠与提取滤液中锂离子的摩尔比为 $(1\sim 1.1):3$ 。滤液中的锂离子浓度通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测试得到,该步骤的化学反应方程式为: $\text{Na}_3\text{PO}_4+3\text{Li}^+=\text{Li}_3\text{PO}_4\downarrow+3\text{Na}^+$ 。

[0013] 上述的方法,优选的,所述提取滤液中加入磷酸钠搅拌反应的反应温度为 $25^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $0.5\sim 2$ 小时。经磷酸钠沉锂后得到的滤液中的锂离子浓度为 $5\text{mg/L}\sim 15\text{mg/L}$,二次沉锂的锂回收率可达98%以上,全流程锂回收率大于99%。

[0014] 上述的方法,优选的,所述步骤(1)中,碳酸钠的加入量为碳酸钠理论溶解度的 $1\sim 1.1$ 倍,反应温度为 $40^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $0.5\sim 2$ 小时。碳酸锂是微溶物,其沉淀程度与溶液中 CO_3^{2-} 浓度相关,故应向溶液中加入稍微过量的碳酸钠以达到尽可能高的碳酸锂回收率,该步骤的化学反应方程式为: $\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{Li}^+=\text{Li}_2\text{CO}_3\downarrow+2\text{Na}^+$ 。由于碳酸钠的溶解度随温度升高先急剧上升再缓慢减小,溶解度低于 40°C 时急剧升高,在 40°C 左右时达到了最大值,高于 40°C 时则缓慢减小,溶解度变化不大,故综合考虑锂回收率、反应效率和能耗等因素,选择该区间的反应温度所达到的效果最佳。

[0015] 上述的方法,优选的,所述步骤(1)中,含锂废液为回收废旧锂离子电池正极材料过程中产生的含锂废液,所述含锂废液中锂离子的浓度为 $4\text{g/L}\sim 10\text{g/L}$ 。经碳酸钠沉锂后得到的滤液中的锂离子浓度为 $1.0\text{g/L}\sim 1.8\text{g/L}$,一次沉锂的锂回收率可达74%~85%。

[0016] 上述的方法,优选的,所述步骤(2)中,粗制碳酸锂中碳酸钠的质量分数 $\leq 30\%$ 。当碳酸钠的含量控制在30%以内时,钠元素在锰酸锂的合成中会形成良性掺杂,有益于锰酸锂作为正极材料时的电化学性能。

[0017] 上述的方法,优选的,所述步骤(2)中,焙烧温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为 $3\sim 8$ 小时。

[0018] 本发明采用两次沉锂法对含锂废液中的锂进行回收,一次沉锂采用碳酸钠作为沉淀剂,得到的粗制碳酸锂无需洗涤即可用于锰酸锂正极材料的合成,提高了锂资源的利用率,减少了废水排放,提锂过程更加经济环保,直接合成得到的含钠尖晶石型锰酸锂(碳酸钠的质量分数 $\leq 30\%$)的电化学性能要优于普通结构的尖晶石型锰酸锂材料,该材料可用作锂离子电池正极材料;得到的含锂滤液进行碳酸钠的提取操作,得到的碳酸钠返回一次沉锂反应循环使用,得到的含锂提取滤液进入到二次沉锂过程,实现了资源的循环使用,降低了成本,简化了后续处理工序。二次沉锂采用磷酸钠作为沉淀剂,由于磷酸锂的溶度积远远小于碳酸锂,二次沉锂的锂回收率可达98%以上,全流程的锂回收率大于99%,实现了含锂废液中锂的高效回收,得到的磷酸锂产品可用于磷酸铁锂正极材料的生产。

[0019] 本发明与现有技术相比,具有以下几个优点:

[0020] (1) 本发明得到的锂盐产品种类更加丰富,附加值更高,一次沉锂得到的粗制碳酸锂合成得到掺钠尖晶石型锰酸锂产品,可用作锂离子电池正极材料。

[0021] (2) 本发明通过分步提锂(两次沉锂)的方式,相比于传统采用一步碳酸盐沉淀法

提锂,实现了锂资源的最大回收利用,全流程锂回收率大于99%。

[0022] (3) 本发明采用先碳酸盐后磷酸盐的沉锂方式,提锂过程更加经济环保,沉淀剂可实现最大限度的循环使用,同时减少了废水的排放(废水中的磷浓度低),实现了资源化、循环化和减量化的生产。

附图说明

[0023] 图1为本发明提锂的工艺流程图。

[0024] 图2为本发明实施例1制得的粗制碳酸锂的X射线衍射(XRD)图。

[0025] 图3为纯尖晶石型锰酸锂和本发明实施例1制得的含钠尖晶石型锰酸锂的X射线衍射对比图。

[0026] 图4为本发明实施例1制得的含钠尖晶石型锰酸锂的扫描电镜(SEM)图。

[0027] 图5为本发明实施例1制得的含钠尖晶石型锰酸锂作为锂离子电池正极材料时的放电测试曲线。

[0028] 图6为本发明实施例1制得的磷酸锂的X射线衍射图。

具体实施方式

[0029] 以下结合具体实施例来对本发明作进一步的说明,但本发明所要求保护的范围并不局限于实施例所描述的范围。

[0030] 实施例1

[0031] 废旧锂离子电池正极材料回收过程中产生的含锂废液为主要含 Li^+ 、 Na^+ 、 H^+ 和 SO_4^{2-} 的水溶液,溶液的 $\text{pH}=4\sim 5$,其中锂离子浓度为 7g/L 。

[0032] 如图1所示,一种本发明的从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 将理论溶解度(一定温度下,在 100g 水中的最大溶解度)的碳酸钠固体加入到 200mL 、 60°C 的含锂废液中进行碳酸钠沉锂反应,搅拌反应 1 小时,然后过滤分离得到沉锂后液(滤液)和粗制碳酸锂;

[0034] (2) 将步骤(1)得到的沉锂后液(滤液)在 5°C 下进行冷却结晶,过滤分离得到碳酸钠晶体和提取滤液,然后将碳酸钠晶体返回步骤(1)中循环使用;步骤(1)得到的粗制碳酸锂经ICP检测其中的碳酸钠质量分数为 15% ,将 0.7g 粗制碳酸锂与 4.2g 碳酸锰于玛瑙研钵中研磨混合均匀后放入坩埚中,然后将其置于马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C 进行焙烧处理,保温 5 小时后随炉冷却,得到含钠尖晶石型锰酸锂产品;

[0035] (3) 步骤(2)得到的提取滤液经ICP-OES检测其中的锂离子浓度为 1.2g/L ,将 4.2g 十水磷酸钠($0.0122\text{mol Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)加入到 200mL 提取滤液中(含 0.0346mol Li)进行磷酸钠沉锂反应,反应温度为 60°C ,搅拌反应 1 小时,然后过滤分离得到滤饼,滤饼经洗涤、干燥后得到磷酸锂产品,即完成提锂过程。

[0036] 各步骤滤液中的锂离子浓度均通过ICP-OES测试得到,其中步骤(1)中一次碳酸钠沉锂的锂回收率为 82.8% ,步骤(3)中二次磷酸钠沉锂后的过滤液中锂离子浓度为 15mg/L ,二次磷酸钠沉锂的锂回收率为 98.8% ,全流程锂回收率为 99.8% 。

[0037] 图2为本实施例制得的粗制碳酸锂的XRD图,从图中可以看出,所得产品主要为碳

酸锂,杂质成分为碳酸钠。图3为纯尖晶石型锰酸锂和本实施例制得的含钠尖晶石型锰酸锂的XRD对比图,从图中可以看出,当碳酸钠质量分数为15%时,所合成产品仍保持尖晶石相,无其他杂质相,说明钠掺杂未对锰酸锂品格产生影响。图4为本实施例制得的含钠尖晶石型锰酸锂的SEM图,从图中可以看出,所合成材料主要呈八面体型尖晶石结构。图5为本实施例制得的含钠尖晶石型锰酸锂作为锂离子电池正极材料时的放电测试曲线,从图中可以看出,放电比容量大于200mAh/g。图6为本实施例制得的磷酸锂的XRD图,从图中可以看出,特征峰与磷酸锂标准PDF卡片相吻合,未见其他杂质相,所得产品为磷酸锂,产品纯度较高。

[0038] 实施例2

[0039] 废旧锂离子电池正极材料回收过程中产生的含锂废液为主要含 Li^+ 、 Na^+ 、 H^+ 和 SO_4^{2-} 的水溶液,溶液的 $\text{pH}=4\sim 5$,其中锂离子浓度为7g/L。

[0040] 如图1所示,一种本发明的从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法,包括以下步骤:

[0041] (1) 将1.1倍理论溶解度的碳酸钠固体加入到200mL、40℃的含锂废液中进行碳酸钠沉锂反应,搅拌反应1小时,然后过滤分离得到沉锂后液(滤液)和粗制碳酸锂;

[0042] (2) 将步骤(1)得到的沉锂后液(滤液)在8℃下进行冷却结晶,过滤分离得到碳酸钠晶体和提取滤液,然后将碳酸钠晶体返回步骤(1)中循环使用;步骤(1)得到的粗制碳酸锂经ICP检测其中的碳酸钠质量分数为25%,将0.8g粗制碳酸锂与4.4g碳酸锰于玛瑙研钵中研磨混合均匀后放入坩埚中,然后将其置于马弗炉中以5℃/min的速率升温至800℃进行焙烧处理,保温5小时后随炉冷却,得到含钠尖晶石型锰酸锂产品;

[0043] (3) 步骤(2)得到的提取滤液经ICP-OES检测其中的锂离子浓度为0.9g/L,将3.4g十水磷酸钠($0.01\text{mol Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)加入到200mL提取滤液中(含 0.026mol Li)进行磷酸钠沉锂反应,反应温度为60℃,搅拌反应1小时,然后过滤分离得到滤饼,滤饼经洗涤、干燥后得到磷酸锂产品,即完成提锂过程。

[0044] 各步骤滤液中的锂离子浓度均通过ICP-OES测试得到,其中步骤(1)中一次碳酸钠沉锂的锂回收率为87.1%,步骤(3)中二次磷酸钠沉锂后的过滤液中锂离子浓度为13mg/L,二次磷酸钠沉锂的锂回收率为98.6%,全流程锂回收率为99.8%。

[0045] 实施例3

[0046] 废旧锂离子电池正极材料回收过程中产生的含锂废液为主要含 Li^+ 、 Na^+ 、 H^+ 和 SO_4^{2-} 的水溶液,溶液的 $\text{pH}=4\sim 5$,其中锂离子浓度为7g/L。

[0047] 如图1所示,一种本发明的从废旧锂离子电池回收过程产生的含锂废液中提取锂的方法,包括以下步骤:

[0048] (1) 将1.05倍理论溶解度的碳酸钠固体加入到200mL、70℃的含锂废液中进行碳酸钠沉锂反应,搅拌反应1小时,然后过滤分离得到沉锂后液(滤液)和粗制碳酸锂;

[0049] (2) 将步骤(1)得到的沉锂后液(滤液)在10℃下进行冷却结晶,过滤分离得到碳酸钠晶体和提取滤液,然后将碳酸钠晶体返回步骤(1)中循环使用;步骤(1)得到的粗制碳酸锂经检测其中的碳酸钠质量分数为15%,将4.3g粗制碳酸锂与24.2g碳酸锰于玛瑙研钵中研磨混合均匀后放入坩埚中,然后将其置于马弗炉中以5℃/min的速率升温至500℃进行焙烧处理,保温5小时后随炉冷却,得到含钠尖晶石型锰酸锂产品;

[0050] (3) 步骤(2)得到的提取滤液经ICP-OES检测其中的锂离子浓度为1.2g/L,将4.6g

十水磷酸钠 ($0.0134\text{mol Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 加入到200mL提取滤液中(含 0.0346mol Li)进行磷酸钠沉锂反应,反应温度为 25°C ,搅拌反应1小时,然后过滤分离得到滤饼,滤饼经洗涤、干燥后得到磷酸锂产品,即完成提锂过程。

[0051] 各步骤滤液中的锂离子浓度均通过ICP-OES测试得到,其中步骤(1)中一次碳酸钠沉锂的锂回收率为82.8%,步骤(3)中二次磷酸钠沉锂后的过滤液中锂离子浓度为 8mg/L ,二次磷酸钠沉锂的锂回收率为99.3%,全流程锂回收率为99.9%。

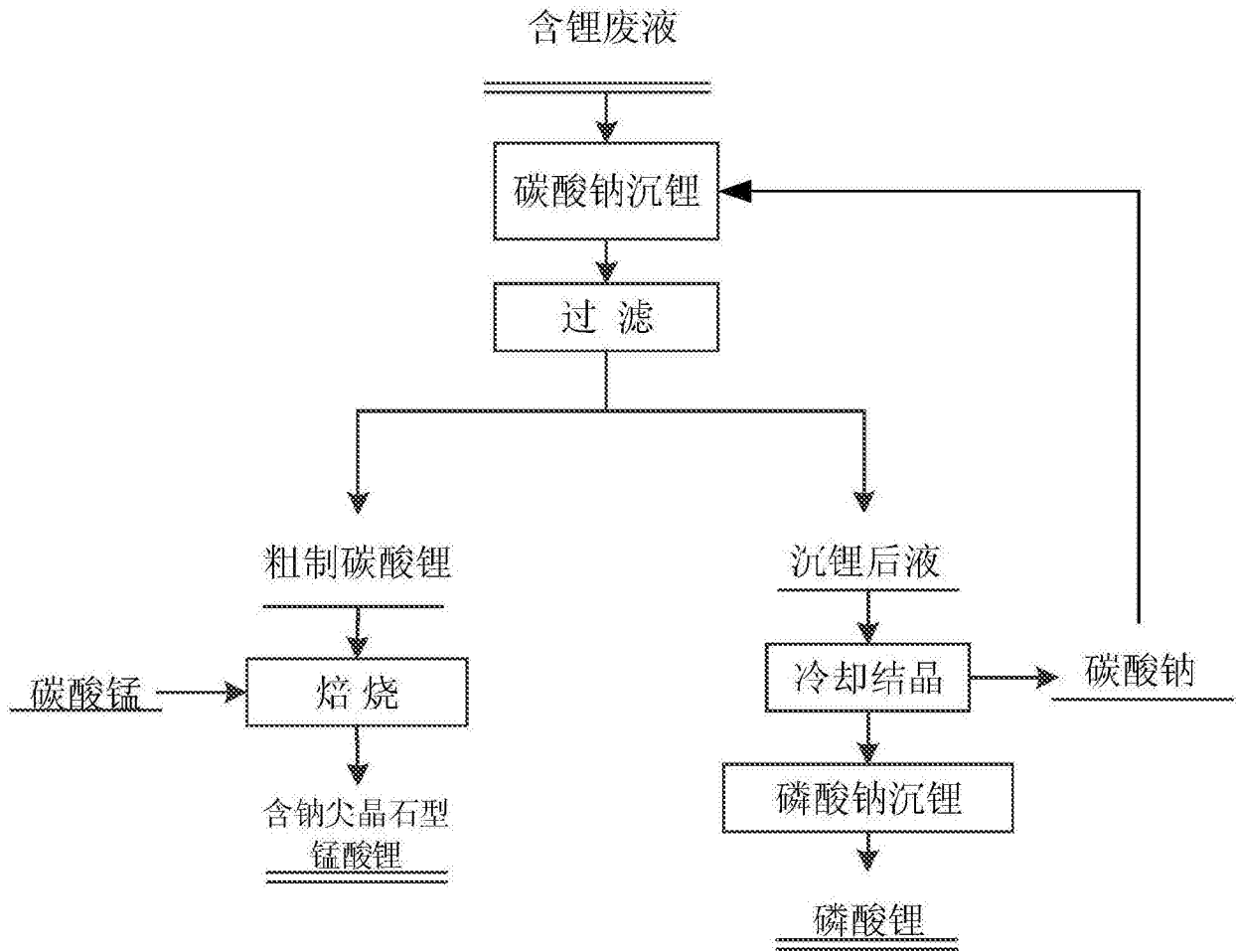


图1

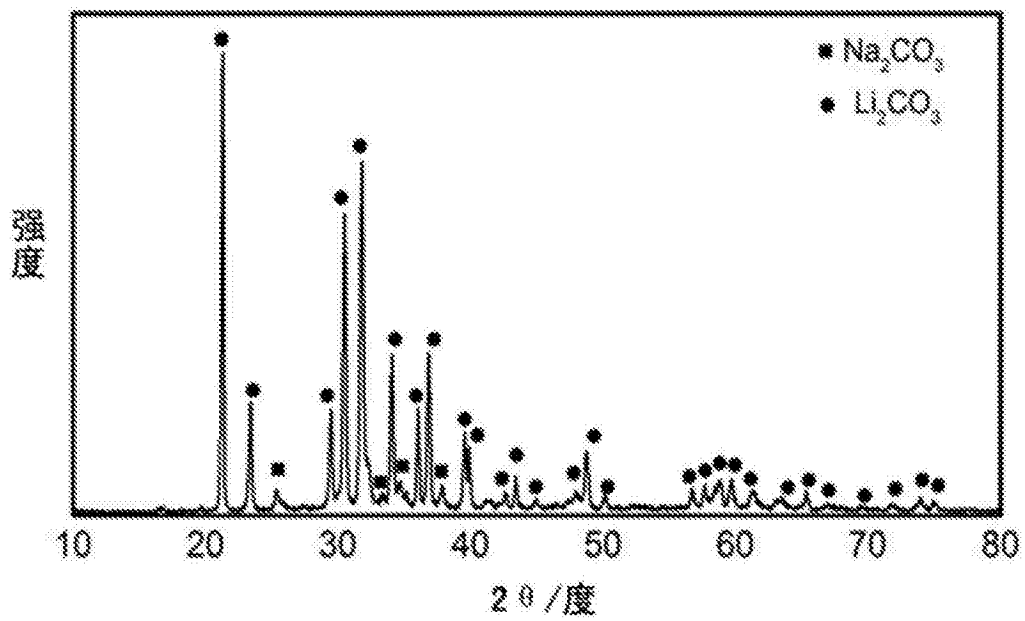


图2

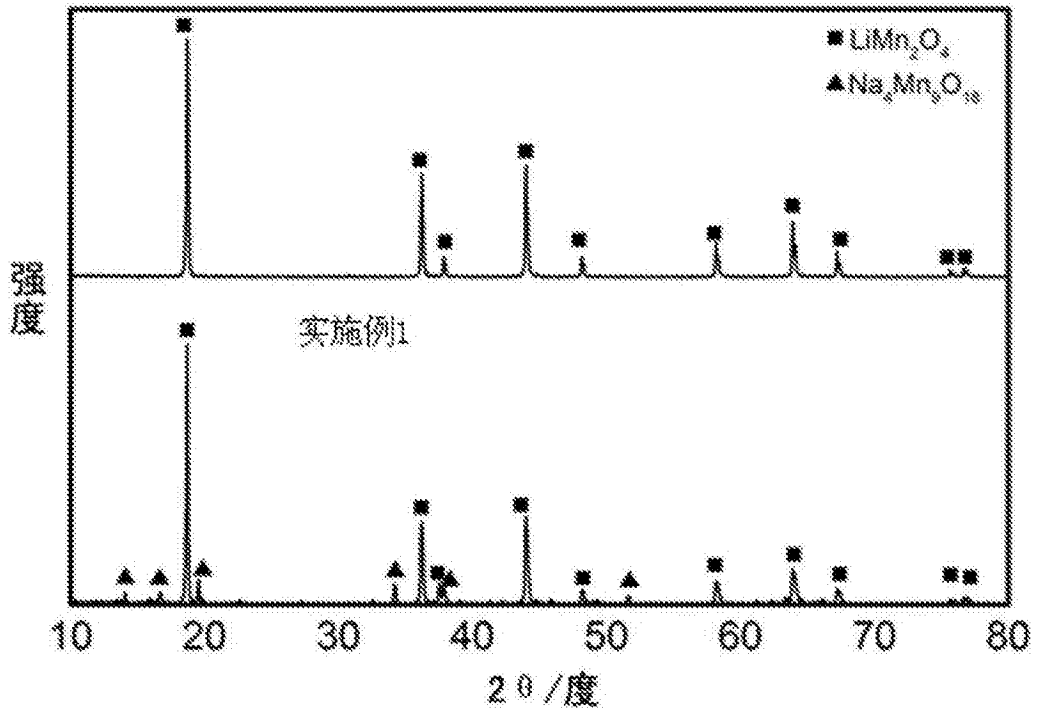


图3



图4

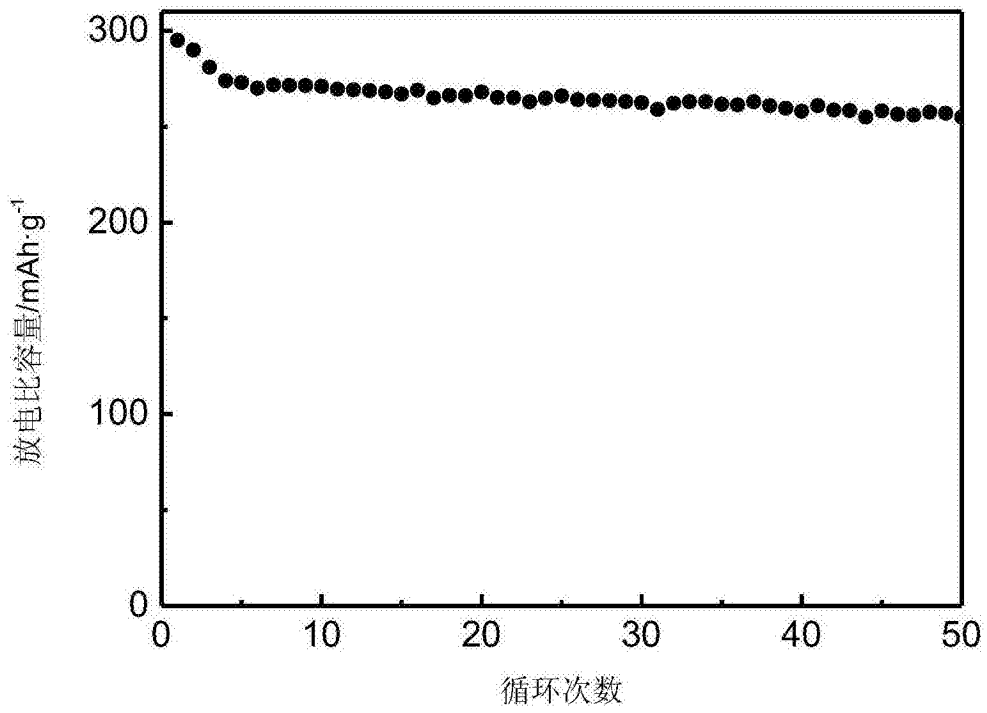


图5

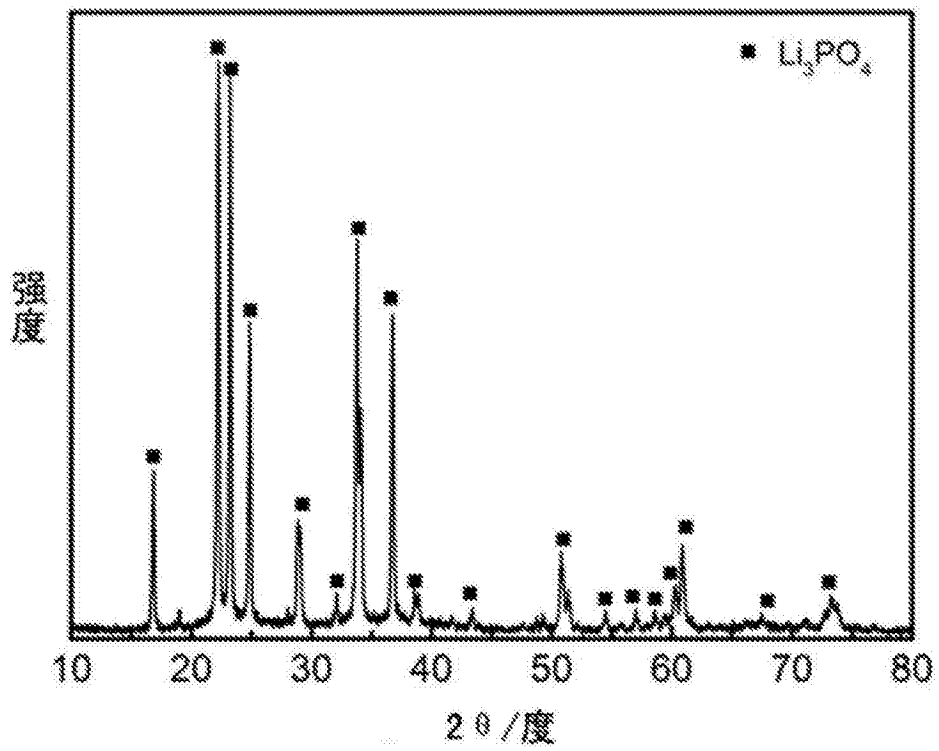


图6