



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112342383 B

(45) 授权公告日 2022.08.12

(21) 申请号 202010980593.8

C22B 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.17

C22B 3/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C22B 3/22 (2006.01)

申请公布号 CN 112342383 A

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.02.09

C22B 47/00 (2006.01)

(73) 专利权人 湖北金泉新材料有限公司

(56) 对比文件

地址 448000 湖北省荆门市掇刀区荆东大道39号5楼

CN 109473691 A, 2019.03.15

JP 2014162982 A, 2014.09.08

(72) 发明人 祝宏帅 张欢 袁中直 秦晓明 符磊 李兵

审查员 黄秀娇

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

专利代理师 梁睦宇

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

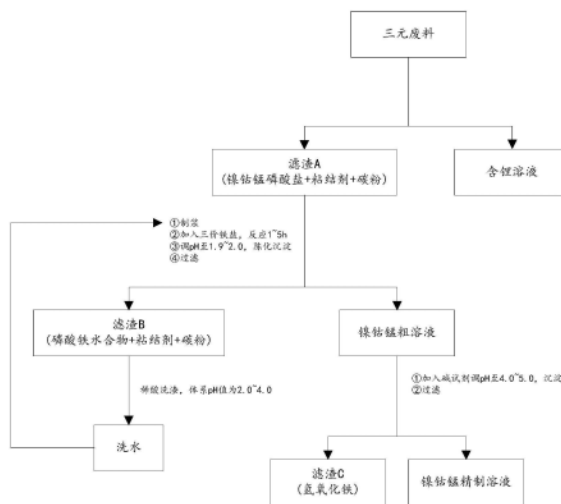
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法

(57) 摘要

本发明属于锂电池回收技术领域,公开了一种三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,具体包括以下步骤:(1)含锂溶液的制取:将三元废料加水制浆,制浆后加入磷酸混合溶液调节浆液pH<4,然后加入还原剂进行反应,反应完全后加入碱试剂A调节pH至7.0~11.0,然后分离得到含锂溶液和滤渣A;(2)镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,制浆后加入三价铁盐进行复分解反应,反应完成后加酸试剂调节体系pH至1.9~2.0,进行陈化、分离得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,继续往镍钴锰粗溶液加入碱试剂B调节pH至4.0~5.0进行沉淀,分离得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。



1. 一种三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 含锂溶液的制取:将三元废料加水制浆,制浆后加入磷酸混合溶液调节浆液 $\text{pH}<4$ ,然后加入还原剂进行反应,反应完全后加入碱试剂A调节 $\text{pH}$ 至 $7.0\sim 11.0$ ,然后分离得到含锂溶液和滤渣A;

(2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,制浆后加入三价铁盐进行复分解反应,反应完成后加酸试剂调节体系 $\text{pH}$ 至 $1.9\sim 2.0$ ,进行陈化、分离得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,继续往镍钴锰粗溶液加入碱试剂B调节 $\text{pH}$ 至 $4.0\sim 5.0$ 进行沉淀,分离得到镍钴锰精制溶液和滤渣C;

步骤(1)中所述的磷酸混合溶液由包括磷酸加上硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种混合得到;所述的还原剂包括 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 中的至少一种;

步骤(1)中所述的磷酸混合溶液的加入量以磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的 $1.0\sim 1.05$ 倍,以氢离子为反应当量的 $1.0\sim 1.1$ 倍计算加入;所述的还原剂的加入量为反应当量的 $1.0\sim 2.0$ 倍。

2. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于:步骤(1)中所述的三元废料与水的液固比为 $1.5:1\sim 10:1$ ;所述的碱试剂A包括 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{LiOH}$ 中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于:步骤(1)中所述的反应为在反应温度 $50\sim 80^\circ\text{C}$ ,搅拌速度 $120\sim 900\text{r}/\text{min}$ 的条件下反应 $1\sim 5\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于:步骤(2)中所述的三价铁盐包括 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中的至少一种;所述的三价铁盐的加入量以铁离子与磷酸根离子反应当量的 $1.0\sim 1.2$ 倍计算加入。

5. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于:步骤(2)中所述的复分解反应的反应温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $1\sim 5\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于:步骤(2)中所述的酸试剂包括 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 中的至少一种;所述的陈化时间为 $0.5\sim 2.0\text{h}$ 。

7. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于:步骤(2)中所述的滤渣B采用稀酸进行洗渣,洗渣后得到的洗水用于下次滤渣A制浆;所述的稀酸包括稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸中的至少一种;洗渣过程中,体系的 $\text{pH}$ 值为 $2.0\sim 4.0$ 。

8. 根据权利要求1所述的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,其特征在于步骤(2)中所述的碱试剂B包括 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中的至少一种。

## 三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池回收技术领域,特别是涉及一种三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法。

### 背景技术

[0002] 随着电动汽车和大规模储能市场的快速发展,锂离子电池的销量快速增长,随之产生的废旧锂离子电池数量也日益增长。其中,三元正极锂离子电池含有镍、钴、锰、锂等有价金属,具有较高的回收价值。在湿法冶金技术中,废旧锂离子电池正极材料浸出后,有价金属元素均以离子态存在于浸出液中,如进一步资源化,需选择性地将不同的有价金属镍、钴、锰、锂等进行分离。

[0003] 现有的三元废料中镍钴锰与锂分离技术是:将三元废料进行还原浸出,得到镍、钴、锰、锂四种金属元素的硫酸盐溶液,然后采用P204或P507作为萃取剂、260#溶剂油作为稀释剂,将镍、钴、锰三种元素一次性萃取走,然后再采用硫酸溶液反萃,得到含镍、钴、锰三种元素的硫酸盐溶液,从而实现镍钴锰与锂元素的分离。但是萃取过程繁琐、效率低下,且需要使用大量的萃取试剂,其价格高、废盐量大易污染环境、有机溶剂易挥发导致操作条件较差,同时该分离技术得到的含锂溶液中钠含量较高,难以直接用于制备高纯锂盐产品。

[0004] 因此,进一步开发低成本、绿色化、高效率、可工业化的镍钴锰与锂分离技术是当前三元废料中有价金属回收领域需要解决的问题。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点与不足,本发明目的是提供一种工艺简单、绿色环保、高效率的三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料加水制浆,制浆后加入磷酸混合溶液调节浆液pH < 4,然后加入还原剂进行反应,反应完全后加入碱试剂A调节pH至7.0~11.0,然后分离得到含锂溶液和滤渣A;

[0009] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,制浆后加入三价铁盐进行复分解反应,反应完成后加酸试剂调节体系pH至1.9~2.0,进行陈化、分离得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,继续往镍钴锰粗溶液加入碱试剂B调节pH至4.0~5.0进行沉淀,分离得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0010] 优选的,步骤(1)中所述的三元废料与水的液固比为1.5:1~10:1。

[0011] 优选的,步骤(1)中所述的制浆可采用搅拌方式进行,所述的搅拌以120~900r/min的搅拌速度,搅拌0.5~2h。

[0012] 优选的,步骤(1)中所述的磷酸混合溶液可由包括磷酸加上硫酸、盐酸、硝酸等中的至少一种混合得到。

[0013] 优选的,所述的磷酸混合溶液中 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子的摩尔浓度为1~4mol/L;所述的磷酸混合溶液中 $\text{H}^+$ 离子的总摩尔浓度为2~6mol/L。

[0014] 优选的,步骤(1)中所述的还原剂可包括 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等中的至少一种。

[0015] 优选的,步骤(1)中所述的磷酸混合溶液的加入量以磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.0~1.05倍,以氢离子为反应当量的1.0~1.1倍计算加入;所述的还原剂的加入量为反应当量的1.0~2.0倍。

[0016] 优选的,步骤(1)中所述的反应在反应温度50~80℃,搅拌速度120~900r/min的条件下反应1~5h。

[0017] 优选的,步骤(1)中所述的碱试剂A可包括 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{LiOH}$ 等中的至少一种。

[0018] 优选的,步骤(1)中所述的分离可采用过滤、离心等常规操作进行。

[0019] 进一步的,步骤(1)中得到的含锂溶液可用于生产锂盐,得到的滤渣A为镍钴锰磷酸盐、碳粉、粘结剂等混合固体。

[0020] 优选的,步骤(2)中所述的制浆过程中滤渣A与水的液固比为1.5:1~10:1。

[0021] 优选的,步骤(2)中所述的制浆通过搅拌进行,所述的搅拌速度为120~900r/min,搅拌时间为0.5~2h。

[0022] 优选的,步骤(2)中所述的三价铁盐可包括 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等中的至少一种。

[0023] 优选的,步骤(2)中所述的复分解反应中三价铁盐的加入量以铁离子与磷酸根离子反应当量的1.0~1.2倍计算加入。

[0024] 优选的,步骤(2)中所述的复分解反应的反应温度为50~80℃,反应时间为1~5h。

[0025] 优选的,步骤(2)中所述的复分解反应过程中可进行搅拌,搅拌速度为120~900r/min。

[0026] 优选的,步骤(2)中所述的酸试剂可包括 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 等中的至少一种。

[0027] 优选的,步骤(2)中所述的陈化时间为0.5~2.0h。

[0028] 优选的,步骤(2)中所述的滤渣B可采用稀酸进行洗渣,洗渣后得到的洗水可用于下次制浆。

[0029] 优选的,所述的稀酸可包括稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸等中的至少一种。

[0030] 优选的,所述的洗渣过程中,控制体系的pH值为2.0~4.0。

[0031] 优选的,步骤(2)中所述的碱试剂B可包括 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等中的至少一种。

[0032] 优选的,步骤(2)中所述的分离可采用过滤、离心等常规操作进行。

[0033] 相比于现有技术,本发明具有如下优点和技术效果:

[0034] (1) 本发明技术方案中采用了混合磷酸溶液对三元废料中的锂元素进行选择性浸取,同时利用磷酸铁的沉淀趋势远强于磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰的特点,一步法完成从滤渣分离镍钴锰元素和镍钴锰磷酸盐转换成镍钴锰溶液实现高值化的操作。本发明提供的镍钴锰和锂的分离回收方法具有工艺简单、成本低、镍钴锰锂回收率高、设备要求低,且控制精度要求低,废盐量少且为固体状态,无需蒸发干燥处理等优点。

[0035] (2) 本发明技术方案无需使用萃取试剂,避免引入有机相造成回收的含锂溶液和

镍钴锰溶液的不纯,避免因使用大量萃取试剂而产生的COD废水和硫酸钠废盐,减少了环境污染。

### 附图说明

[0036] 图1为本发明实施例1三元废料中镍钴锰与锂分离回收的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0037] 下面结合附图用具体实施方式和实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。如无特别说明,本发明中所有原料和试剂均为市购常规的原料、试剂。实施例中各组分的用量以质量体积份计,g、mL。

[0038] 含锂溶液的制取:

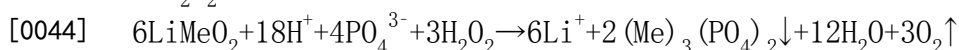
[0039] 根据本发明的一实施例,将三元废料与水进行制浆,三元废料中的各元素浸出率随着液固比的增大而增大,但是当液固比达到一定比例后继续增加,浸出率变化不大,因此为了保持较高浸出率和节省试剂的使用,本发明的三元废料与水的液固比为1.5:1~10:1,优选为4:1~6:1。

[0040] 根据本发明的一实施例,三元废料与水制浆过程中采用搅拌的方式使三元废料与水混合均匀,所述的搅拌速度为120~900r/min,搅拌时间为0.5~2h。为了更好的将三元废料分散于水中,还可对浆液进行超声处理和加热处理,比如在50~60℃,超声功率500~1000W条件下处理30min~120min。

[0041] 进一步的,在制浆前可对三元废料进行预处理。所述的预处理可包括以下步骤:将三元废料在380~500℃下加热处理30~120min。粘结剂一般为有机高分子化合物,如PDVF,其结构和化学性质稳定,不溶于强酸强碱,因此在三元废料进行酸浸反应过程中容易形成灰层,不利于有价金属的浸出。采用高温处理的方式可将粘结剂分解,使镍钴锰锂活性材料充分暴露,分散性提高,从而提高浸出率。

[0042] 根据本发明的一实施例,采用磷酸混合溶液联合还原剂对三元废料进行选择性浸取反应。所述的还原剂可包括 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等中的至少一种。三元废料中的主要活性材料为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $x+y<1$ ),其中过渡金属元素Ni、Co和Mn化学价为+2、+3和+4价,需要将 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 还原成低价才能被酸完全溶解。所述的磷酸混合溶液由磷酸加上硫酸、盐酸、硝酸等中的至少一种制备得到。其中,硫酸、盐酸、硝酸等为强酸,容易将 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中的Li、Ni、Co、Mn元素以金属离子形式浸出到溶液中,同时为反应体系提供 $\text{H}^+$ ,并调节反应体系的 $\text{pH}<4$ ;磷酸主要为反应体系提供 $\text{PO}_4^{3-}$ ,与 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 生成磷酸盐沉淀,而 $\text{Li}^+$ 与 $\text{PO}_4^{3-}$ 在 $\text{pH}<4$ 的条件下不能沉淀,以离子形式存在于溶液中,从而实现了三元废料的选择性浸取,将Ni、Co、Mn元素与Li元素进行分离。

[0043] 以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为还原剂为例,反应方程式如下:



[0045] 其中Me为Ni、Co、Mn。

[0046] 根据本发明的一实施例,还原剂的加入量为反应当量的1.0~2.0倍,充足的还原剂加入量,目的在于使高价Co、Mn彻底被还原成低价,提高Co、Mn溶出率;磷酸混合溶液的加入量以磷酸根离子为反应当量的1.0~1.05倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.0~1.1

倍计算加入,充足的酸加入量主要目的在于使Ni、Co、Mn完全沉淀,提高分离效率。

[0047] 根据本发明的一实施例,在反应完全后加入碱试剂A调节pH至7.0~11.0,所述的碱试剂B包括NaOH、KOH、NH<sub>4</sub>OH、LiOH等中的至少一种,主要目的在于进一步将磷酸镍钴锰沉淀完全和体系除杂,减少含锂溶液的杂质。

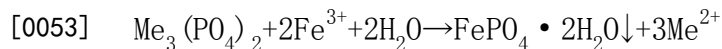
[0048] 根据本发明的一实施例,在碱试剂A调节pH至7.0~11.0后,进行过滤操作得到含锂溶液和滤渣A。

[0049] 镍钴锰精制溶液的制取:

[0050] 根据本发明的一实施例,将滤渣A与水进行制浆,制浆过程中滤渣A与水的质量比为1.5:1~10:1,制浆通过搅拌进行,所述的搅拌速度为120~900r/min,搅拌时间为0.5~2h。滤渣A为磷酸镍钴锰盐沉淀、碳粉、粘结剂等混合固体,制浆目的在于使磷酸镍钴锰沉淀充分分散于溶液中,提高反应效率。

[0051] 根据本发明的一实施例,制浆后加入三价铁盐进行复分解反应,所述的三价铁盐可包括FeCl<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等中的至少一种。利用FePO<sub>4</sub>的沉淀趋势远强于Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的特点,通过复分解反应,将Li、Ni、Co元素从固体沉淀中置换成离子形式溶于溶液中,从而使Li、Ni、Co元素与碳粉、粘结剂等杂质进行分离,得到镍钴锰粗溶液和滤渣B。

[0052] 复分解反应的反应方程式如下:



[0054] 其中Me为Ni、Co、Mn。

[0055] 根据本发明的一实施例,复分解反应中三价铁盐的加入量为反应当量的1.0~1.2倍。加入足量的三价铁盐目的在于将Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>中的Ni、Co、Mn元素完全置换出来,提高浸出效率。

[0056] 根据本发明的一实施例,复分解反应完全后,加入酸试剂调节体系pH至1.9~2.0,陈化0.5~2.0h。所述的酸试剂可包括可包括盐酸、硫酸、硝酸等中的至少一种。陈化过程中,使FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O沉淀小晶粒逐渐溶解,大晶粒逐渐长大,随着小晶粒的溶解,被吸附、吸留和包藏在FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O沉淀沉淀内部中的Ni、Co、Mn离子可重新溶入体系中,从而提高了Ni、Co、Mn的回收率和FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O沉淀晶体的纯度。

[0057] 根据本发明的一实施例,采用稀酸对所述的滤渣B进行洗渣,洗渣后得到的洗水可用于下次滤渣A制浆。所述的稀酸可为稀硫酸、稀盐酸、稀硝酸等中的至少一种。所述的洗渣过程中,控制体系的pH值为2.0~4.0。其中滤渣B为FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O沉淀和碳粉、粘结剂等杂质的混合固体,采用稀强酸对滤渣B进行洗涤,可将滤渣B中的FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O沉淀溶解在洗水中,重新用于滤渣A与水的制浆,为复分解反应提供Fe<sup>3+</sup>进行反应,使试剂得到充分利用,减少试剂浪费,节约成本。

[0058] 根据本发明的一实施例,镍钴锰粗溶液加入碱试剂调节pH至4.0~5.0进行沉淀。由于在复分解反应过程中,为了将Ni、Co、Mn浸出完全,加入了过量的三价铁盐,因此在镍钴锰粗溶液中还存在Fe<sup>3+</sup>,因此加入碱试剂使Fe<sup>3+</sup>生成Fe(OH)<sub>3</sub>(滤渣C)沉淀除杂,由于Fe(OH)<sub>3</sub>的沉淀趋势远远强于Ni(OH)<sub>2</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>、Mn(OH)<sub>2</sub>,因此在反应体系pH为4.0~5.0的条件下,加入的碱试剂优先与Fe<sup>3+</sup>生成Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀,从而可以过滤得到镍钴锰精制溶液。

[0059] 以下是具体实施例,对本发明三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法进一步说

明,其中实施例所采用的三元废料为中Li的含量为7.2%,Ni的含量为20.3%,Co的含量为20.5%,Mn的含量为19.0%。

[0060] 实施例1:三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法

[0061] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与硫酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.05倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.1倍)调节体系pH<4,继续加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加入量为反应当量的1.5倍),在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,反应完成后加入LiOH调节体系pH为9.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0062] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.1倍)进行复分解反应,在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,然后加入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节体系pH值为1.9,陈化1h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入Mn(OH)<sub>2</sub>调节体系pH值为4.5进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C;

[0063] (3) 洗渣:将步骤(2)得到的滤渣B用pH值为3.0的稀硫酸进行洗渣,洗渣后得到的洗水用于下一次滤渣A与水的制浆。

[0064] 图1为实施例1三元废料镍钴锰与锂分离回收的工艺流程图。

[0065] 实施例2:三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法

[0066] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为1.5:1,在900r/min的搅拌速度下搅拌0.5h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与盐酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.0倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.0倍)调节体系pH<4,继续加入Na<sub>2</sub>S(Na<sub>2</sub>S加入量为反应当量的1.0倍),在反应温度为80℃,搅拌速度为900r/min的条件下反应5h,反应完成后加入NaOH调节体系pH值为11.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0067] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为1.5:1,在900r/min的搅拌速度下搅拌0.5h得到浆液,然后往浆液中加入FeCl<sub>3</sub>(FeCl<sub>3</sub>加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.0倍)进行复分解反应,在反应温度为80℃,搅拌速度为900r/min的条件下反应5h,然后加入HCl调节体系pH值为2.0,陈化2h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入Co(OH)<sub>2</sub>调节体系pH值为4.0进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0068] 实施例3:三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法

[0069] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为10:1,在120r/min的搅拌速度下搅拌2h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与硝酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.03倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.05倍)调节体系pH<4,继续加入Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>加入量为反应当量的2.0倍),在反应温度为50℃,搅拌速度为120r/min的条件下反应1h,反应完成后加入NH<sub>4</sub>OH调节体系pH值为7.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0070] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为10:

1,在120r/min的搅拌速度下搅拌2h得到浆液,然后往浆液中加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.05倍)进行复分解反应,在反应温度为 $50^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为900r/min的条件下反应1h,然后加入 $\text{HNO}_3$ 调节体系pH值为1.9,陈化0.5h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 调节体系pH值为5.0进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0071] 实施例4:三元废料中镍钴锰与锂的分离回收方法

[0072] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料在 $500^\circ\text{C}$ 条件下预处理80min,然后与水进行搅拌制浆,液固比为4:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与硫酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.05倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.1倍)调节体系 $\text{pH}<4$ ,继续加入 $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量为反应当量的1.5倍),在反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,反应完成后加入 $\text{KOH}$ 调节体系 $\text{pH}$ 为9.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0073] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.1倍)进行复分解反应,在反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,然后加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节体系pH值为1.9,陈化1h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入 $\text{NH}_4\text{OH}$ 调节体系pH值为4.5进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0074] 对比例1:

[0075] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与硫酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.2倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.5倍)调节体系 $\text{pH}<4$ ,继续加入 $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量为反应当量的1.5倍),在反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,反应完成后加入 $\text{LiOH}$ 调节体系 $\text{pH}$ 为9.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0076] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.1倍)进行复分解反应,在反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,然后加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节体系pH值为1.9,陈化1h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 调节体系pH值为4.5进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0077] 对比例2:

[0078] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与硫酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的0.9倍,氢离子的总加入量为反应当量的0.9倍)调节体系 $\text{pH}<4$ ,继续加入 $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量为反应当量的1.5倍),在反应温度为 $65^\circ\text{C}$ ,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,反应完成后加入 $\text{LiOH}$ 调节体系 $\text{pH}$ 为9.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0079] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为6:1,



在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.1倍)进行复分解反应,在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,然后加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节体系pH值为1.9,陈化1h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 调节体系pH值为4.5进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0080] 对比例3:

[0081] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸混合溶液(磷酸与硫酸混合,控制磷酸根离子的加入量为磷酸根离子与镍钴锰离子总反应当量的1.05倍,氢离子的总加入量为反应当量的1.1倍)调节体系pH<4,继续加入 $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量为反应当量的3.0倍),在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,反应完成后加入 $\text{LiOH}$ 调节体系pH为9.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0082] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.1倍)进行复分解反应,在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,然后加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节体系pH值为1.9,陈化1h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 调节体系pH值为4.5进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0083] 对比例4:

[0084] (1) 含锂溶液的制取:将三元废料与水进行搅拌制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入磷酸溶液调节体系pH<4,继续加入 $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量为反应当量的1.5倍),在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,反应完成后加入 $\text{LiOH}$ 调节体系pH为9.0进一步沉淀除杂,过滤得到含锂溶液和滤渣A。

[0085] (2) 镍钴锰精制溶液的制取:将步骤(1)得到的滤渣A加水进行制浆,液固比为6:1,在600r/min的搅拌速度下搅拌1h得到浆液,然后往浆液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入量为铁离子与磷酸根离子反应当量的1.1倍)进行复分解反应,在反应温度为65℃,搅拌速度为600r/min的条件下反应3h,然后加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节体系pH值为1.9,陈化1h,过滤得到镍钴锰粗溶液和滤渣B,然后往镍钴锰粗溶液中加入 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 调节体系pH值为4.5进行沉淀除杂,过滤得到镍钴锰精制溶液和滤渣C。

[0086] 将实施例1、对比例1、对比例2、对比例3中得到的含锂溶液和滤渣A进行Li元素进行含量分析,结果如表1。

[0087] 表1含锂溶液和滤渣A中的Li元素含量

[0088]

	实施例1 (%)	对比例1 (%)	对比例2 (%)	对比例3 (%)
含锂溶液	21.4651	18.7736	17.2975	21.8142
滤渣A	0.0147	0.2971	0.3882	0.0129

[0089] 由表1数据可看出,①与实施例1相比,对比例1的磷酸混合溶液的加入量过多,多余的 $\text{PO}_4^{3-}$ 与 $\text{Li}^+$ 在后续调节pH至7.0~11.0除杂的过程中,由于从酸性条件转为碱性条件, $\text{PO}_4^{3-}$ 与 $\text{Li}^+$ 生成 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 沉淀析出,导致含锂溶液中的Li含量降低,滤渣A中的Li含量升高;②与实施例1相比,对比例2的磷酸混合溶液的加入量不足,三元废料中的Li元素浸出量降低,

从而导致含锂溶液中的Li含量降低,滤渣A中的Li含量升高,进一步的,由于 $PO_4^{3-}$ 不足,会使酸浸出的Ni、Co、Mn离子没有被完全沉淀,导致含锂溶液中的Ni、Co、Mn杂质含量升高;③与实施例1相比,对比例3加入反应当量3.0倍的还原剂,但是含锂溶液中的Li含量并没有显著性的增加,进一步的,如果还原剂的加入量不足,三元废料中的高价Co、Mn不能彻底被还原成低价,由于高价Co、Mn不能被酸浸出,会导致Co、Mn回收率下降,因此为了节约资源,同时保证Co、Mn回收率,在本发明的技术方案中控制还原剂的加入量为反应当量的1.0~2.0倍。

[0090] 将实施例1-4制备得到的含锂溶液和镍钴锰精制溶液进行Ni、Co、Mn、Li含量测定,计算三元废料中Ni、Co、Mn、Li的回收率,结果如表2。

[0091] 表2三元废料中Ni、Co、Mn、Li的回收率

	实施例1 (%)	实施例2 (%)	实施例3 (%)	实施例4 (%)	对比例4 (%)
[0092] Ni	96.7	92.1	93.4	97.9	57.3
Co	95.1	93.7	93.2	98.6	47.5
Mn	97.1	95.7	96.1	99.1	54.3
Li	93.7	92.8	92.9	95.7	94.2

[0093] 由表2数据可以看出,对比例4中采用单独的磷酸对三元废料进行浸出,由于磷酸为无机弱酸,对Ni、Co、Mn等过渡金属的浸出效果不佳,因此本发明采用磷酸混合强酸作为浸出液提高三元废料中Ni、Co、Mn、Li的浸出率,浸出的Ni、Co、Mn离子才能与 $PO_4^{3-}$ 形成磷酸镍钴锰沉淀,是本技术方案一步法分离回收镍钴锰溶液的前提,从而提高Ni、Co、Mn的回收率。

[0094] 由表2实施例1-4的数据可看出,本技术方案中的Ni、Co、Mn、Li回收率较高,能够很好的完成三元废料中镍钴锰与锂的分离回收,解决了现有技术中采用萃取剂进行分离回收导致的成本高,环境污染大的技术问题,本发明技术方案具有工艺简单、成本低、镍钴锰锂回收率高、设备要求低,且控制精度要求低,废盐量少且为固体状态,无需蒸发干燥处理等优点。

[0095] 上述实施例为本发明探索的最优实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

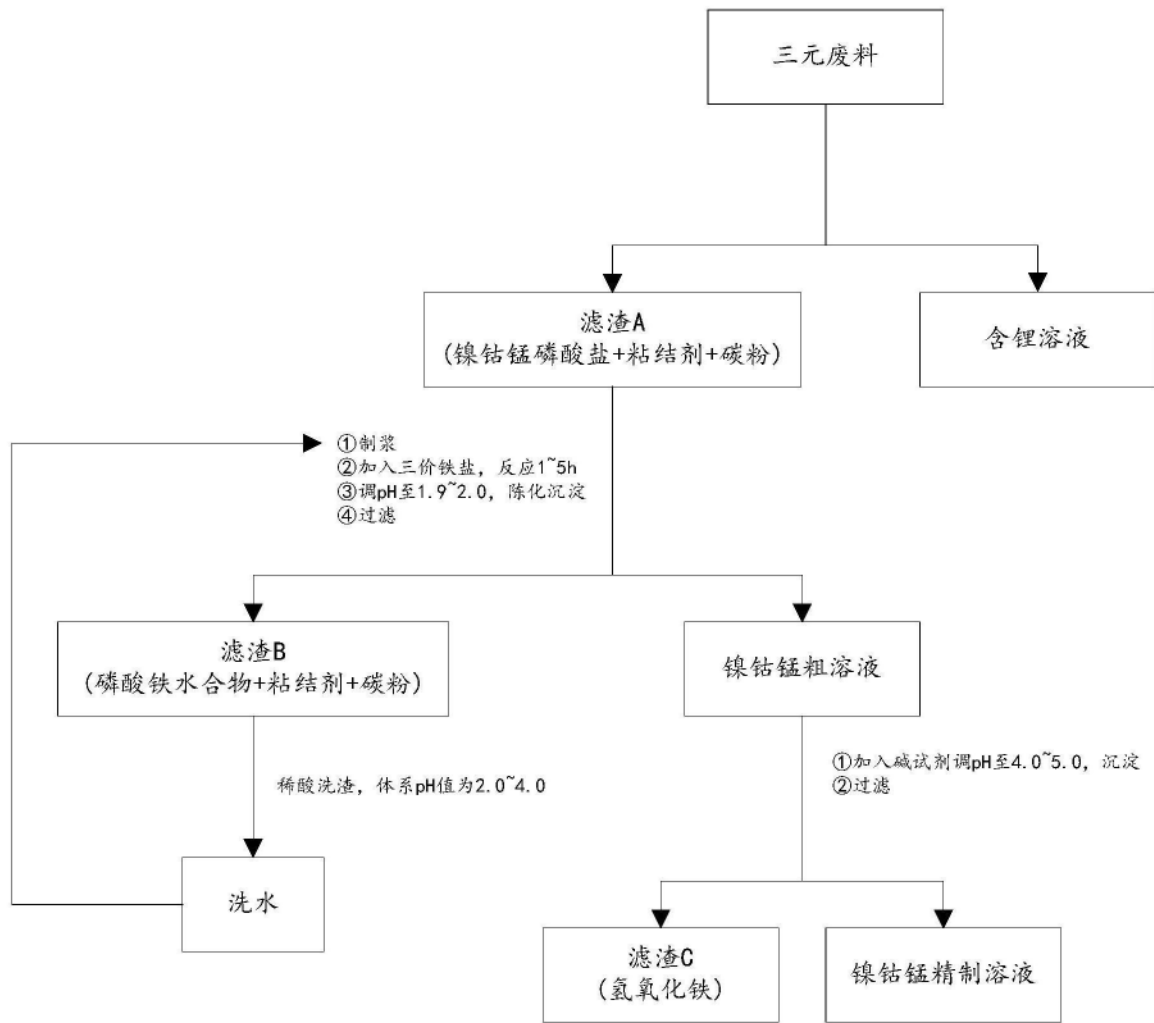


图1