



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115535987 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 30

(21) 申请号 202211302368.4

C01B 25/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.24

H01M 10/54 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115535987 A

(56) 对比文件

CN 107317064 A, 2017.11.03

CN 108996484 A, 2018.12.14

(43) 申请公布日 2022.12.30

CN 111733326 A, 2020.10.02

(73) 专利权人 中南大学

CN 114132909 A, 2022.03.04

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 114318009 A, 2022.04.12

CN 114583313 A, 2022.06.03

(72) 发明人 杨越 孙淼淼 宋绍乐 孙伟

刘润清 吴美荣

JP 2017004927 A, 2017.01.05

雷舒雅等. 废旧锂离子电池回收利用. 中国有色金属学报. 2021, 第31卷(第11期), 3303-3319.

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 蒋太伟

审查员 付佳

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

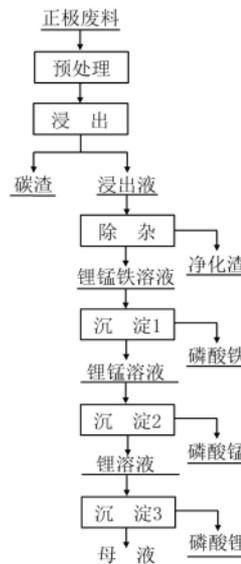
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种从磷酸锰铁锂正极废料中回收有价元素的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从磷酸锰铁锂正极废料中回收有价元素的方法,所述回收有价元素方法包括:将预处理过的退役磷酸锰铁锂电池材料粉末在惰性气氛保护下用浸出剂溶解后过滤,得到含锂、锰和铁元素的溶液;经除杂处理后,向所述酸溶液中加入氧化剂,将溶液中的铁沉淀出来,得到磷酸铁和含锂、锰元素的溶液;向所述含锂、锰元素的溶液中继续加入pH调整剂,将锰沉淀出来,得到磷酸锰沉淀和含锂溶液;进一步调整pH后向所述含锂溶液加入沉淀剂,得到粗制磷酸锂沉淀;对上述粗制磷酸铁、磷酸锰、磷酸锂沉淀进行水洗,过滤,干燥,得到精制产品。所述退役磷酸锰铁锂的回收方法工艺简单,成本较低,有价金属回收率高,产品纯度高,适合于工业化生产。



1. 一种从磷酸锰铁锂正极废料中回收有价元素的方法,其特征在于,该方法包括步骤如下:

步骤1、将碱浸预处理过的磷酸锰铁锂正极废料粉末在惰性气氛保护下用浸出剂溶解后过滤,得到含锂、锰和二价铁元素的溶液;所述废料为碱浸预处理后的物料,不含铝杂质;惰性气氛为氮气或氩气,

步骤1中,所述浸出剂为硫酸,且硫酸的浓度为 $2.5 \sim 3.5 \text{mol/L}$;浸出时,控制液固比为 $3 \sim 7:1$,温度为 $40 \sim 75^\circ\text{C}$,浸出时间 $1 \sim 3\text{h}$;

步骤2、向步骤1得到的含锂、锰和二价铁元素的溶液加入pH调整剂至体系的pH值为1-3除铜,过滤得到提纯后的锂、锰和二价铁元素的溶液;

步骤2中,用pH调整剂调整后,体系的pH值为1-3,然后通过铁粉置换或硫化钠、硫化亚铁沉淀除铜;

步骤3、向步骤2得到的提纯后的锂、锰和二价铁元素的溶液中加入氧化剂,过滤得到粗制磷酸铁沉淀和含锂、锰元素溶液;

步骤4、向步骤3得到的含锂、锰元素溶液中加入pH调整剂至体系的pH值为5-7,过滤得到粗制磷酸锰沉淀和含锂溶液;步骤4中,所述pH调整剂选自氢氧化钠,氨水,碳酸钠中的至少一种,体系的pH为 $2 \sim 4$;

步骤5、向步骤4得到的含锂溶液中加入沉淀剂和pH调整剂至体系的pH值为 $8 \sim 12$,过滤得到粗制磷酸锂沉淀;所述沉淀剂为磷酸三钠,磷酸三铵,磷酸中的至少一种;

步骤6、将步骤2、3、4得到的粗制磷酸铁、粗制磷酸锰、粗制磷酸锂产品水洗,过滤,烘干得到精制磷酸铁、精制磷酸锰、精制磷酸锂产品。

2. 如权利要求1所述的回收方法,其特征在于:步骤2中,所述pH调整剂选自氢氧化钠,氨水,碳酸钠中的至少一种,所述除铜通过添加铁粉,硫化钠,硫化亚铁中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的回收方法,其特征在于:步骤3中,氧化剂为过硫酸铵,过氧化氢,臭氧中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的回收方法,其特征在于:步骤5中,所述沉淀剂为磷酸三钠,添加量为沉淀锂理论用量的 $1.05 \sim 1.3$ 倍,用pH调整剂调整后,体系的pH值为 $9 \sim 11$ 。

一种从磷酸锰铁锂正极废料中回收有价元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧动力电池回收利用技术领域,具体涉及一种从磷酸锰铁锂正极废料中回收有价元素的方法。

背景技术

[0002] 近年来磷酸锰锂电池因其相对较高的电势(4.1V)和较高的能量密度(697Wh/kg),在高性能大功率锂离子电池领域引起广泛的关注。然而,由于磷酸锰锂材料的导电性较差,且橄榄石结构的固有特性使得锂仅在一维通道中扩散,影响氧化还原反应的顺利进行。为此,研究者们做了很多尝试,其中铁阳离子的掺杂对磷酸锰锂电池性能的提高较为显著。随着磷酸锰锂电池商业化进程的推进,在不久的将来会产生大量的退役磷酸锰锂电池,如何高效的回收利用这些二次资源日趋重要,而这些退役电池材料中的金属的单独分离也是研究的热点。如中国专利公开号CN108736090A公开了一种磷酸锰铁锂电池正极材料的回收利用方法,通过氧化性酸的浸出实现锰铁与锂元素的分离,将锰铁渣加入氢氧化钠进行焙烧,得到磷酸铁和锰酸钠溶液,向锰酸钠溶液中加入还原剂,经氧化还原反应得到二氧化锰。该方法使用的氧化性酸为过硫酸钠,价格昂贵,且工艺流程较为复杂,包含焙烧及还原反应,未体现其经济性。同时专利202111483074.1《一种从退役磷酸锰铁锂电池废料中回收纯金属盐的方法》,也报道了其方案,其所用方案包括磷酸锰铁锂粉在转炉中负氧下焙烧除去有机溶剂;细磨焙烧粉用硫酸溶解,过滤分离除去石墨及其它不溶物;过滤液用金属铁粉置换出金属铜;回收铜后溶液按测定Fe/P补配磷酸,加双氧水氧化长时间陈化沉淀出磷酸铁,经过滤、洗涤、重复搅洗纯化分离得到纯的湿磷酸铁;回收磷酸铁后含铝、锰、钴镍硫酸盐溶液沿用金属盐化学沉淀反应机理,以磷酸铝、碳酸锰、碳酸钴镍沉淀pH值范围的不同得以分步沉淀提取、提纯。硫酸锂溶液经纯化、浓缩用碳酸钠沉淀制取电池级碳酸锂产品。但以上专利202111483074.1,CN108736090A以及现有技术,均未考虑到磷的综合回收利用等问题。

[0003] 本发明提出的回收方法基于磷的高效利用和回收,在实现退役磷酸锰铁锂电池材料中各类金属的高效单独分离回收的同时确保产品纯度较高,且磷的利用率极高。本发明工艺流程简单,环境污染较小(几乎可以做到不排出磷),适于工业化生产。

发明内容

[0004] 本发明以退役磷酸铁锂电池经预处理过后得到的粉料为处理对象,以经济高效的实现各金属的单独分离为目的;通过梯级分离以及工艺参数的优化实现了各元素的高效回收,尤其是实现了磷元素的高效回收和利用,同时本发明还在简单的工序下,得到纯度极高的磷酸铁、磷酸锰、磷酸锂。

[0005] 为实现上述目的本发明采用以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种从磷酸锰铁锂正极废料中回收有价元素的方法,包括步骤如下:

[0007] 步骤1、将碱浸预处理过的磷酸锰铁锂正极废料粉末在惰性气氛保护下用浸出剂溶解后过滤,得到含锂、锰和二价铁元素的溶液;

[0008] 步骤2、向步骤1得到的含锂、锰和二价铁元素的溶液加入pH调整剂至体系的pH值为1-3;除铜后,过滤得到提纯后的锂、锰和二价铁元素的溶液;

[0009] 步骤3、向步骤2得到的提纯后的锂、锰和二价铁元素的溶液中加入氧化剂,过滤得到粗制磷酸铁沉淀和含锂、锰元素溶液;

[0010] 步骤4、向步骤3得到的含锂、锰元素溶液中加入pH调整剂至体系的pH值为3.5-7,过滤得到粗制磷酸锰沉淀和含锂溶液;

[0011] 步骤5、向步骤4得到的含锂溶液中加入沉淀剂和pH调整剂制体系的pH值大于等于8,过滤得到粗制磷酸锂沉淀;所述沉淀剂为水溶性磷酸盐和/或磷酸;

[0012] 步骤6、将步骤2、3、4得到的粗制磷酸铁、粗制磷酸锰、粗制磷酸锂产品水洗,过滤,烘干得到精制磷酸铁、精制磷酸锰、精制磷酸锂产品。

[0013] 上述技术方案中,其步骤1,所述浸出剂选自盐酸,硫酸,硝酸,磷酸等无机酸或柠檬酸,草酸等有机酸中的至少一种。

[0014] 作为优选方案,步骤1中,所述浸出剂为硫酸,且硫酸的浓度为2.5~3.5mol/L;浸出时,控制液固比为3~7:1,温度为40~75℃,浸出时间1~3h。

[0015] 上述技术方案中,其步骤2,所述pH调整剂选自氢氧化钠,氨水,碳酸钠中的至少一种,体系的pH为1~3,所述除铜通过铁粉,硫化钠或硫化亚铁。

[0016] 为优选方案,步骤2中,用pH调整剂调整后,体系的pH值为1-2,添加硫化钠除铜,作为进一步的优选,采用硫化钠或硫化亚铁于25~50℃搅拌10~120min进行除铜。

[0017] 上述技术方案中,其步骤3,氧化剂为过硫酸铵,过氧化氢,臭氧中的至少一种。

[0018] 为优选方案,步骤3中,所述氧化剂为过氧化氢。所述氧化剂的用量为二价铁计量1.1~1.6倍,合成粗制磷酸铁需要在25~75℃搅拌反应0.5~3h。

[0019] 上述技术方案中,其步骤4,所述pH调整剂选自氢氧化钠,氨水,碳酸钠中的至少一种,体系的pH为4~7。

[0020] 为优选方案,步骤4中,用pH调整剂调整后,体系的pH值为5~7。这一过程中,pH要严格控制在5~7,否则会极大影响产品的纯度和后续产物的回收率。

[0021] 为优选方案,步骤4中,合成粗制磷酸锰时,需要在30~80℃下搅拌反应1~6h。

[0022] 上述技术方案中,其步骤5,所述沉淀剂为磷酸三钠,磷酸三铵,磷酸中的至少一种,体系的pH为8~12。

[0023] 为优选方案,步骤5中,所述沉淀剂为磷酸三钠,添加量为沉淀锂理论用量的1.05~1.3倍,用pH调整剂调整后,体系的pH值为9~11。作为进一步的优选;步骤5中,在50~90℃下搅拌反应2~6h。

[0024] 现有专利磷酸锰铁锂废料回收产物通常为磷酸铁、碳酸锰和碳酸锂,然而却明显没有重视对于磷的回收。对于磷酸锰铁锂正极材料,一般为铁取代部分锰,形成不同锰铁比例的 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$,以锰、铁比例为6:4为例,材料组成即为 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$,显然若仅以磷酸盐的形式回收磷酸铁,则将近60%的磷仍存在于溶液中无法得到有效回收或处理,且后续回收碳酸锰和碳酸锂时,这部分磷易容易形成磷酸盐影响碳酸盐产品的纯度。本技术通过先除铝铜,后续分别以磷酸铁、磷酸锰和磷酸锂的形式对于废料中的有价金属元素梯

级分离,不仅可以得到高纯度的磷酸盐产品,更是最大程度实现了磷的回收再利用。

[0025] 本发明无需焙烧。直接对接浸出工艺,这可以节省大量的能源,同时,通过后续工艺的匹配,可以实现各物料的高效回收以及产物的高度纯化。

[0026] 本发明经碱浸预处理除铝,pH值为1-3下除铜,这为得到高纯磷酸铁提供了必要条件。

[0027] 本发明采用上述技术方案,得到以下有益效果:

[0028] 本发明实现了退役磷酸锰铁锂电池材料中各金属元素分步回收的目标,所得金属盐产品纯度均较高,工艺流程简单,药剂成本低廉,环境友好,可创造良好的经济效益,适于工业化生产。

[0029] 本发明在保证各物质回收率的同时,首次实现了磷酸铁、磷酸锰、磷酸锂的高纯度制备。尤其是实现了在简单的工艺条件下,同时得到了纯度大于99.5%的磷酸铁、纯度大于98.5%的磷酸锰、纯度大于99%的磷酸锂。

附图说明

[0030] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0031] 以下将结合图示对本发明的实施例给出详细的说明。尽管本发明将结合一些具体实施方式进行阐述和说明,但需要注意的是本发明并不仅仅只局限于这些实施方式。相反,对本发明进行的修改或者等同替换,均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

[0032] 实施例1

[0033] 如图1所示,称取50g磷酸锰铁锂正极废料,碱浸除铝后,以液固比6:1,硫酸浓度3mol/L,在85℃下反应1h,过滤后得到碳渣沉淀和含金属离子的溶液,将含金属离子的溶液pH调为1.5,在40℃下,添加硫化钠反应60min除铜后,加入过氧化氢氧化二价铁离子,并用液碱调节溶液pH=2,升温至85℃反应1h后过滤得到粗制磷酸铁沉淀和含锂、锰元素的溶液,粗制磷酸铁经水洗和磷酸洗涤后,得精制磷酸铁(含结晶水),纯度为99.5%;继续向上述溶液中加入50mL液碱溶液调节pH=5.5,得到粗制磷酸锰沉淀和含锂溶液,将含锂溶液浓缩至锂含量为10g/L,并向其中加入300mL 0.5mol/L磷酸钠溶液,此时体系的pH值为10.5,升温至90℃反应1h,过滤得到磷酸锂沉淀和母液,将所得粗制磷酸锰和磷酸锂沉淀进行水洗,过滤,烘干分别得到精制磷酸锰(纯度为99.3%)和磷酸锂(纯度为99.5%)产品。母液返回前端继续用于浸出,硫酸钠累积到一定程度后蒸发结晶得到副产品芒硝,该流程可实现锂回收率约91%,铁回收率约96%,锰回收率约97%,磷利用率约95%。

[0034] 实施例2

[0035] 如图1所示,称取50g磷酸锰铁锂正极废料,碱浸除铝后,以液固比6:1,硫酸浓度3mol/L,在85℃下反应1h,过滤后得到碳渣沉淀和含金属离子的溶液,将含金属离子的溶液pH调为1,在50℃下,添加硫化钠反应120min除铜后,加入过氧化氢氧化二价铁离子,并用液碱调节溶液pH=1.5,升温至85℃反应1h后过滤得到粗制磷酸铁沉淀和含锂、锰元素的溶液,粗制磷酸铁沉淀经水洗和磷酸洗涤后,得到精制磷酸铁(含结晶水),纯度为99.7%;继续向上述溶液中加入液碱调节pH=6.5,得到粗制磷酸锰沉淀和含锂溶液,将含锂溶液浓缩

至锂含量为10g/L,并向其中加入0.5mol/L磷酸钠溶液,此时体系的pH值为10,升温至90℃反应1h,过滤得到磷酸锂沉淀和母液,将所得粗制磷酸锰和磷酸锂沉淀进行水洗,过滤,烘干分别得到精制磷酸锰(纯度为98.9%)和磷酸锂产品(纯度为99.1%)。母液返回前端继续用于浸出,硫酸钠累积到一定程度后蒸发结晶得到副产品芒硝,该流程可实现锂回收率93%,铁回收率97%,锰回收率98%,磷利用率97.5%。

[0036] 实施例3

[0037] 如图1所示,称取50g磷酸锰铁锂正极废料以液固比6:1,碱浸除铝后,硫酸浓度3mol/L,在85℃下反应1h,过滤后得到碳渣沉淀和含金属离子的溶液,将含金属离子的溶液pH调为1.2,加入过氧化氢氧化二价铁离子,并调节溶液pH值至1,升温至85℃反应1h后过滤得到粗制磷酸铁沉淀和含锂、锰元素的溶液,粗制磷酸铁沉淀经水洗和磷酸洗涤后,得到精制磷酸铁(含结晶水),纯度为99.5%;继续向上述溶液(即含锂、锰元素的溶液)中加入液碱,调节体系的pH值至4.5,得到粗制磷酸锰沉淀和含锂溶液,将含锂溶液浓缩至锂含量为10g/L,并向其中加入0.5mol/L磷酸钠溶液,此时体系的pH值为11,升温至90℃反应1h,过滤得到磷酸锂沉淀和母液,将所得粗制磷酸锰和磷酸锂沉淀进行水洗,过滤,烘干得到精制磷酸锰(纯度为98.8%)和磷酸锂产品(99.2%)。母液返回前端继续用于浸出,硫酸钠累积到一定程度后蒸发结晶得到副产品芒硝,该流程可实现锂回收率92.5%,铁回收率96.5%,锰回收率97%,磷利用率96%。

[0038] 对比例1

[0039] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于浸出正极废料时硫酸浓度为1mol/L,其它操作与实施例3相同,得到的各元素回收率均不到50%。

[0040] 对比例2

[0041] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于合成磷酸铁时以高锰酸钾作为氧化剂,其它操作与实施例3相同,锰被氧化为二氧化锰,与铁一块沉淀,无法分离铁和锰。

[0042] 对比例3

[0043] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于合成磷酸铁产品步骤中仅调节pH至2.5,没有加入双氧水,其它操作与实施例3相同。得到的铁产品主要成分为磷酸亚铁,铁回收率仅有20%,所得磷酸亚铁,磷酸锰和磷酸锂的纯度依次为91.1%,67.5%,98.7%。

[0044] 对比例4

[0045] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于合成磷酸锰产品步骤中仅调节pH至3,其它操作与实施例3相同,得到的锰回收率有98.5%,但后续锂回收率仅有72.5%,所得磷酸铁,磷酸锰和磷酸锂的纯度依次为99.6%,88.5%,58.7%。

[0046] 对比例5

[0047] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于合成磷酸锰产品步骤中调节pH至7.8,其它操作与实施例3相同,得到的锰回收率仅有46%,所得磷酸铁,磷酸锰和磷酸锂的纯度依次为99.4%,98.7%,98.9%。

[0048] 对比例6

[0049] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于合成磷酸锂产品在室温下进行,其它操作与实施例3相同,得到的锂回收率仅有33%,所得磷酸铁,磷酸锰和磷酸锂的纯度依次为99.3%,99.1%,98.7%。

[0050] 对比例7

[0051] 按照实施例3的相同步骤和工艺处理废旧磷酸锰铁锂正极废料,区别仅在于在合成磷酸锰后,未继续调高pH值,直接用于合成磷酸锂,其它操作与实施例3相同,得到的锂回收率仅有28%。所得磷酸铁,磷酸锰和磷酸锂的纯度依次为99.4%,98.8%,98.9%。

[0052] 以上所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

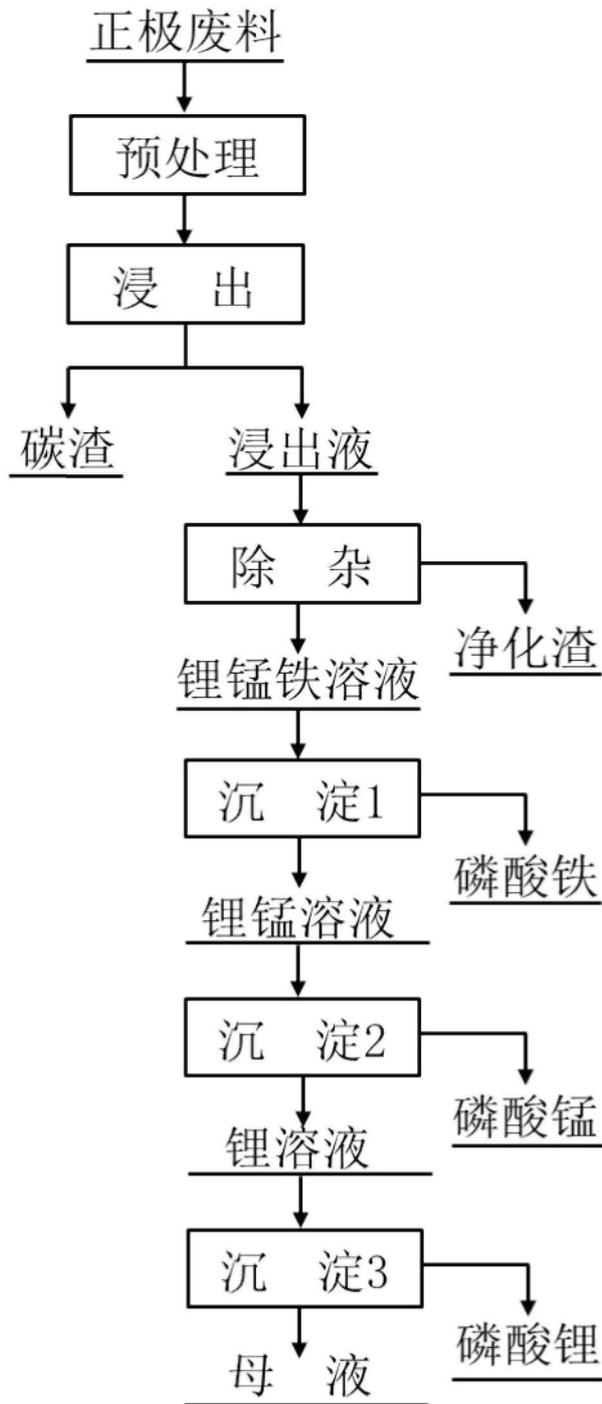


图1