

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102307806 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 04

- (21) 申请号 201080006734. 0 C01B 25/45(2006. 01)
- (22) 申请日 2010. 02. 23 C02F 1/469(2006. 01)
- (30) 优先权数据 B01D 61/58(2006. 01)  
102009010264. 7 2009. 02. 24 DE B01D 61/44(2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日  
2011. 08. 05
- (86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2010/001120 2010. 02. 23
- (87) PCT申请的公布数据  
W02010/097202 DE 2010. 09. 02
- (71) 申请人 南方化学股份公司  
地址 德国慕尼黑
- (72) 发明人 J·费歇尔 J·哈特尔
- (74) 专利代理机构 北京金阙华进专利事务所  
(普通合伙) 11224  
代理人 陈建春
- (51) Int. Cl.  
C01B 25/37(2006. 01)

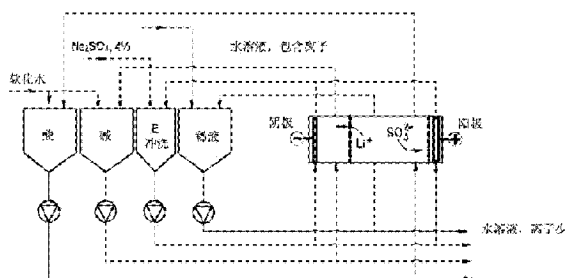
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

在连续制造锂过渡金属磷酸盐期间净化含锂废水的方法

(57) 摘要

本发明涉及连续制造式  $\text{LiMPO}_4$  的锂过渡金属磷酸盐的方法,包括步骤:a) 提供包含  $\text{LiOH}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和过渡金属硫酸盐的含水反应混合物;b) 将所述反应混合物转换为锂过渡金属磷酸盐;c) 将固体锂过渡金属磷酸盐与所述反应混合物的可溶部分分开;d) 使所述可溶部分(稀液)经受电渗析:e) 分离包含  $\text{LiOH}$  水溶液的电渗析液部分。



1. 在以 LiOH 起始连续制造式  $\text{LiMPO}_4$  的锂过渡金属磷酸盐期间净化含锂废水的方法，包括步骤：
  - a) 提供包含 LiOH、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和过渡金属硫酸盐的含水反应混合物；
  - b) 将所述反应混合物转换为锂过渡金属磷酸盐；
  - c) 将固体锂过渡金属磷酸盐与所述反应混合物的可溶部分分开；
  - d) 使所述可溶部分（稀液）经受电渗析；
  - e) 分离包含 LiOH 水溶液的电渗析液部分。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中来自步骤 e) 的 LiOH 水溶液返回到步骤 a) 中的反应混合物。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中在电渗析期间形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。
4. 根据权利要求 3 的方法，其中过渡金属用根据权利要求 3 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  转换为过渡金属硫酸盐。
5. 根据权利要求 4 的方法，其中所述过渡金属硫酸盐添加到步骤 a) 中的反应混合物。
6. 根据权利要求 4 的方法，其中所述过渡金属选自下组中的至少一个：Fe、Co、Ni、Ti、Cu、Nb、Mo、Cu、Zn、Zr、Cr、Ru。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 a) 中还使用过渡金属氢氧化物。
8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述过渡金属氢氧化物选自 Co、Ni、Ti、Cu、Nb、Mo、Cu、Zn、Zr、Cr、Ru 的氢氧化物。
9. 根据前面任一权利要求的方法，其中所述可溶部分（稀液）在电渗析步骤 d) 之前在步骤 c<sub>1</sub>) 中经受浓缩。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中可溶部分的浓缩通过反向渗透进行。
11. 根据权利要求 9 的方法，其中可溶部分（稀液）在步骤 c<sub>1</sub>) 中的浓缩通过单（单极）电渗析进行。
12. 根据权利要求 10 或 11 的方法，其中步骤 c<sub>1</sub>) 中的浓缩通过反向渗透和单（单极）电渗析进行。

## 在连续制造锂过渡金属磷酸盐期间净化含锂废水的方法

[0001] 本发明涉及在连续制造锂过渡金属磷酸盐期间净化含锂废水的方法。

[0002] 锂金属磷酸盐化合物,尤其是锂过渡金属磷酸盐化合物,最近已广泛用作二次离子电池中的阴极和阳极材料(US 5,910,382,W0 02/099913)。除了固态合成前述锂过渡金属磷酸盐之外,湿化学方法也用于制造前述化合物,例如 DE 10353266 A1 或 W0 02/083555 中所述。所产生的锂过渡金属磷酸盐的粒子形态在前述湿化学方法中还得特别好地控制。

[0003] 在这些湿化学方法中,氢氧化锂,其在合成步骤之一中与通常包含磷酸的酸溶液及至少一过渡金属硫酸盐合在一起,通常用作锂起始化合物。然而,伴随使用前述湿化学方法制造锂过渡金属磷酸盐的特别问题在于所谓的废盐水中的锂离子损耗高,其在典型工业循环过程中的再度使用尤其在处理和回收起始材料时因杂质离子水平高尤其因硫酸盐而变得困难。

[0004] 至今,仅知道在工艺技术领域成本极高的净化方法在用于含锂废盐水的再处理。另一可能性例如在 DE 10 2007 033460 中描述,其中通过添加氢氧化钡沉淀得到硫酸钡,及 LiOH 保留在溶液中。然而,该方法的缺点在于产生的大量硫酸钡很难按可接受的所谓的“钡白”型进行进一步的工业使用。

[0005] 因此,本发明的目标在于使可得到另一新方法,其使可能有利可图且有效率地再利用和处理含锂和硫酸盐离子的废水,尤其在连续制造锂过渡金属磷酸盐化合物期间。

[0006] 该目标通过在连续制造式  $\text{LiMPO}_4$  的锂过渡金属磷酸盐的循环过程中净化含锂废水的方法实现,包括步骤:

[0007] a) 提供包含 LiOH、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和过渡金属硫酸盐的含水反应混合物;

[0008] b) 将所述反应混合物转换为锂过渡金属磷酸盐;

[0009] c) 将固体锂过渡金属磷酸盐与所述反应混合物的可溶部分分开;

[0010] d) 使所述可溶部分(稀液)经受电渗析;

[0011] e) 分离包含 LiOH 水溶液的电渗析液部分。

[0012] 电渗析步骤用于浓缩或移除通常主要包含硫酸锂的、含锂和硫酸盐离子的废水的不带电溶液的离子组分。

[0013] 在目前优选使用的所谓的双极技术中,通过使用双极膜(例如参见 DE 102004 012334 A1),将稀液分解和分离为酸和碱及其提取同样有利地发生。离子按电荷 DC 比向相反带电的电极方向渗透。带负电荷的阴离子,在目前情形下为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,迁移到阳极,而阳离子即  $\text{Li}^+$  迁移到阴极。离子交换膜用于有选择地控制离子的迁移。阴离子交换膜(AAM)仅允许阴离子透过,而阳离子交换膜(CAM)仅可透过阳离子。

[0014] 在根据本发明使用的电渗析装置中,几个膜通常并行连接,从而流入的原液流分为多个室。一个室由一对小隔间组成,因而由阴离子和阳离子交换膜及相关的双极膜组成。与流动方向成直角地施加输入电场。在通过第一膜之后,离子不能继续相反带电电极方向的移动,因为其遇到具有同样电荷的膜。因而浓缩和稀释在这些室中交替进行。在双极膜中,一侧带正电荷,另一侧带负电荷。其结果是分开的离子不再被使得一起。之后,在

双极膜中发生自动催化水分解以保持离子迁移。在  $H^+$  离子到达酸侧的同时,  $OH^-$  离子被导向碱侧。这些电极用单独的溶液冲洗以防止因电极反应产生不想要的物质。

[0015] 因而从步骤 e) 获得的  $LiOH$  水溶液优选返回到步骤 a) 中的反应混合物。所消耗盐水的  $LiOH$  的处理率(即回收)通常约为 90%。尽管借助于本发明方法高于 90% 的处理率如  $> 95\%$  或  $> 97\%$  也是可能的,但这些处理率在过程控制期间在能量方面不利。这意味着在转换为产物即锂过渡金属磷酸盐化合物期间仅需添加与所消耗一样多的“新鲜”即未回收的  $LiOH$ 。

[0016]  $H_2SO_4$  在电渗析期间在其它室中形成。有利地,其可随另一步骤中的过渡金属同等地转换为过渡金属硫酸盐,在本发明的特别有利的实施例中,也在随后添加到步骤 a) 中的反应混合物。因此,根据本发明,提供近乎完全的循环过程,伴随制造锂过渡金属磷酸盐的反应产物的回收或处理。

[0017] 在本发明方法中使用的过渡金属硫酸盐选自下组中的至少一个:  $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Cu$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Zn$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ru$  的硫酸盐。优选硫酸铁。例如,在本发明的特别优选的实施例中,掺杂的或混合掺杂的锂铁磷酸盐  $LiM_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x < 1$ ) 也可通过使用几种不同的过渡金属硫酸盐而获得。在该情形下,过渡金属  $M$  为下组中的至少一个:  $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Cu$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Zn$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ru$ 。非限制性的例子为掺铌、镍和钴的锂铁磷酸盐。

[0018] 在本发明的另外的优选实施例中,在本发明方法的步骤 a) 中可另外使用过渡金属氢氧化物。其选自  $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Cu$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Zn$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ru$  的氢氧化物,结果是,如果硫酸铁(II)同时用作过渡金属硫酸盐,用该变异方法可获得掺杂的锂铁磷酸盐尤其是上面已经提及的磷酸盐。然而,在该变异方法中,为补偿碱性过渡金属氢氧化物的影响,通过适当额外添加磷酸以均衡反应混合物的  $pH$  非常重要。

[0019] 在本发明的另外的特别优选的实施例中,在步骤 b) 中的转换及步骤 c) 中的可溶部分分离之后,反应混合物的可溶部分(所谓的稀液)在电渗析步骤 d) 之前在步骤  $c_1$ ) 中经受浓缩,以优化结果及双极电渗析的产率。

[0020] 可溶部分尤其优选通过反向渗透进行浓缩,但作为备选或在本发明方法的其它优选实施例中,可选地另外通过“单”(单极)电渗析进行。

[0021] “单电渗析”意味着在电渗析期间排他地使用单极离子交换膜。

[0022] 使用该方案,溶液被进一步浓缩,超出反向渗透的水平,即硫酸锂被浓缩。

[0023] 在本发明方法的另一特别有利的开发中,在本发明方法的步骤 d) 中获得的耗余稀液进行再循环并同样经受浓缩,如上所述,优选在步骤  $c_1$ ) 中通过反向渗透和/或单电渗析。

[0024] 用于反应混合物的可溶部分的浓缩的反向渗透优选在多级反向渗透(RO)的帮助下进行。并且获得渗透物,其是那样强地移除以至于在处理反应混合物的核心过程中可用作软化水及用于净化目的。

[0025] 与纳米过滤相似,反向渗透是用于分离或浓缩主要含水混合物的、压力驱动的膜方法。最大浓缩率通过施加的压力及溶液的渗透压力确定。所产生的渗透物为低盐渗透物且可再用于净化目的。Toray UTC 80、Dow Filmtec SW 30、Dow Filmtec NF 90 及 GE Water Desal SC 和 Hydranautics SWC4 均为可使用的典型反向渗透膜的例子。

[0026] 如上所述,在本发明方法的另外的优选实施例中,来自反向渗透步骤的浓缩物的

进一步浓缩可在所谓的“单”(单极)电渗析(如上所述,其也可用作反向渗透的备选方案)的帮助下进行。来自该方法步骤的浓缩物为步骤 d) 的输入介质,之后,耗余稀液返回到前一步骤  $c_1$ )。

[0027] 在优选的多级反向渗透之后,获得具有约 130g/l “盐”含量的溶液,主要为  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 。之后,该溶液可通过“单”(单极)电渗析进一步浓缩到约 180-200g/l 并最后馈入双极电渗析。其特别优点在于,在工艺技术方面有利的参数令人满意,即进入双极电渗析的输入溶液的浓缩尽可能高。溶液的输入浓缩尽可能高的结果首先是正面影响能量产率,其次是减小必需的高成本双极膜的表面。

[0028] 本发明将结合下述实施例及附图进行更详细地阐述,但这些实施例和附图应视为非限制性的。

[0029] 所示为

[0030] 图 1 :电渗析的过程数据。

[0031] 图 2 :电渗析期间不同室的浓缩过程。

[0032] 图 3 :电渗析期间的绝对能量需求。

[0033] 图 4 :电渗析装置的示意性测试结构。

[0034] 图 5 :本发明方法的示意性过程。

[0035] 图 4 示出了在本发明循环过程中使用的、具有双极技术的电渗析装置的示意性测试结构。供给溶液从膜上方的可温控接收器泵出。在电渗析堆的 DC 场,离子迁移到在开始时充满水的酸或碱室内(为稳定性原因,酸室设定成在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的情形下 pH 为 2)。耗余稀液及形成的酸和碱再循环到接收器内,因而实现进料的分批移除。

[0036] 在根据本发明的工业规模过程中,该过程连续运行,使得馈入双极电渗析的水溶液/稀液、酸和碱性部分流在所谓的电渗析堆(即膜的大部分)上在循环中经相应接收器进行运输,及这些循环流中的每一流的小部分排出。部分流相应所希望的浓缩可经溢出比进行设定。

[0037] 作为双极膜的 Tokuyama CMS(单阳离子选择性渗透膜)、Tokuyama ACM(质子阻滞阴离子交换膜)及 Tokuyama BP-1 均为可用于双极电渗析的膜的例子。

[0038] 电渗析通常在  $35^\circ\text{C}$  的温度下以 15V 电压常数进行。从膜溢出约为每室每小时 50l。4% 的硫酸钠溶液用作电极冲洗溶液。然而,优选用  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液代替硫酸钠溶液以不将“杂质离子”引入核心过程内因而不引入锂过渡金属磷酸盐内。

[0039] 图 1 表明,在稀液室的盐逐渐移除的同时,碱室中的  $\text{LiOH}$  的浓度逐渐增加。由于稀液室移除,堆中的电阻逐渐增加。

[0040] 图 2 证实了图 1 的结果并示出了电渗析的不同室中的浓缩过程。电流产率表明所耗用的电流有多少可用于移除或提取及多少电流通过反向扩散及电流泄漏等效应而损失。

[0041] 图 3 中所示的能量需求也很重要。其中的曲线表明以高硫酸锂浓度开始且在移除完成之后不停止移除是有利的。尽管绝对能量需求随移除结束降低,但能量并未能有效使用。在碱和酸室中浓度较高的情形下,必须增大能量需求以避免反向扩散。在本发明方法的框架内,电渗析通过的量约为每小时 1.9t 浓缩废水,在反向渗透之后的介质浓度为 90-140g/l,优选约为 130g/l  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 。在通过“单”(单极)电渗析进一步浓缩之后,浓度约为 180-200g/l。电流密度约为  $660\text{A}/\text{m}^2$  及电流产率为 70%。

[0042] 图 5 示出了本发明方法示意性表示的优选实施例。

[0043] 包括  $\text{LiOH}$ 、 $\text{MSO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  的反应混合物在上述条件下进行转换,其中为过渡金属硫酸盐如硫酸铁、硫酸镍、硫酸铈、硫酸钴等。提供起始化合物,在此具体为尚未被回收或转换为锂过渡金属磷酸盐化合物产物的  $\text{LiOH}$  及  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

[0044] 在转换之后,首先形成包含  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的废盐水,其次放出产物即锂过渡金属磷酸盐化合物。

[0045] 包含的废盐水经受多级反向渗透 (RO),及具有软化水质量的 RO 渗透物再循环到反应混合物中进行转换。之后,反向渗透的浓缩物经受单(单极)电渗析及来自单(单极)电渗析的稀液返回到反向渗透。之后,来自反向渗透及电渗析提取组合的浓缩物经受双极电渗析,其中所形成的  $\text{LiOH}$  在循环过程中再循环到反应混合物内,而所形成的硫酸随过渡金属一起转换。一旦与金属 M 例如 Fe、Co、Ni、Cr、Nb 等的反应发生,所形成的金属硫酸盐也可被引入反应混合物中。

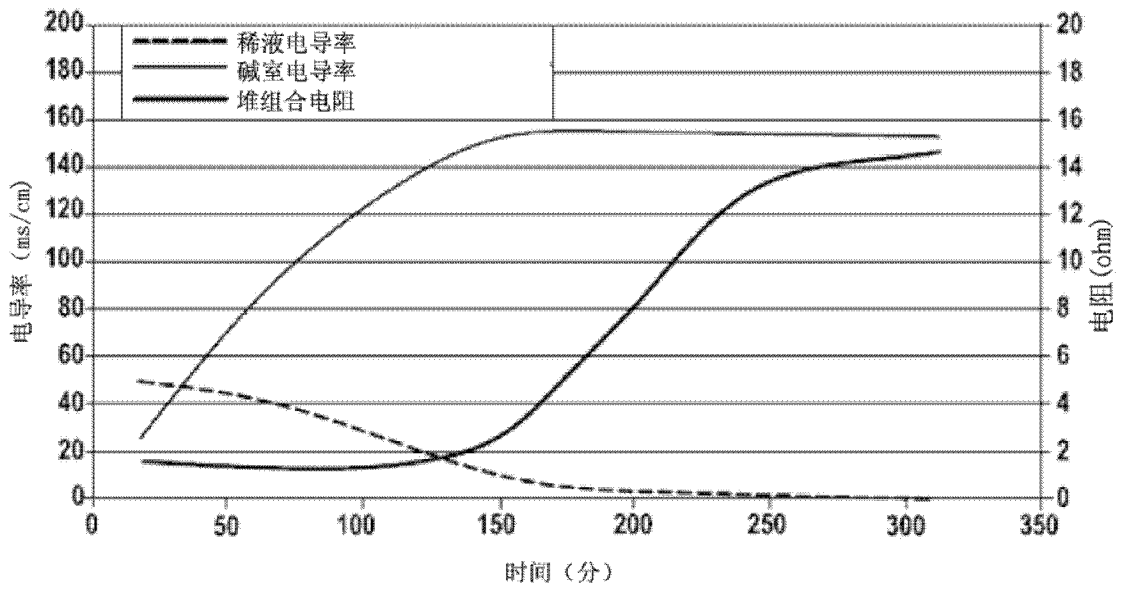


图 1

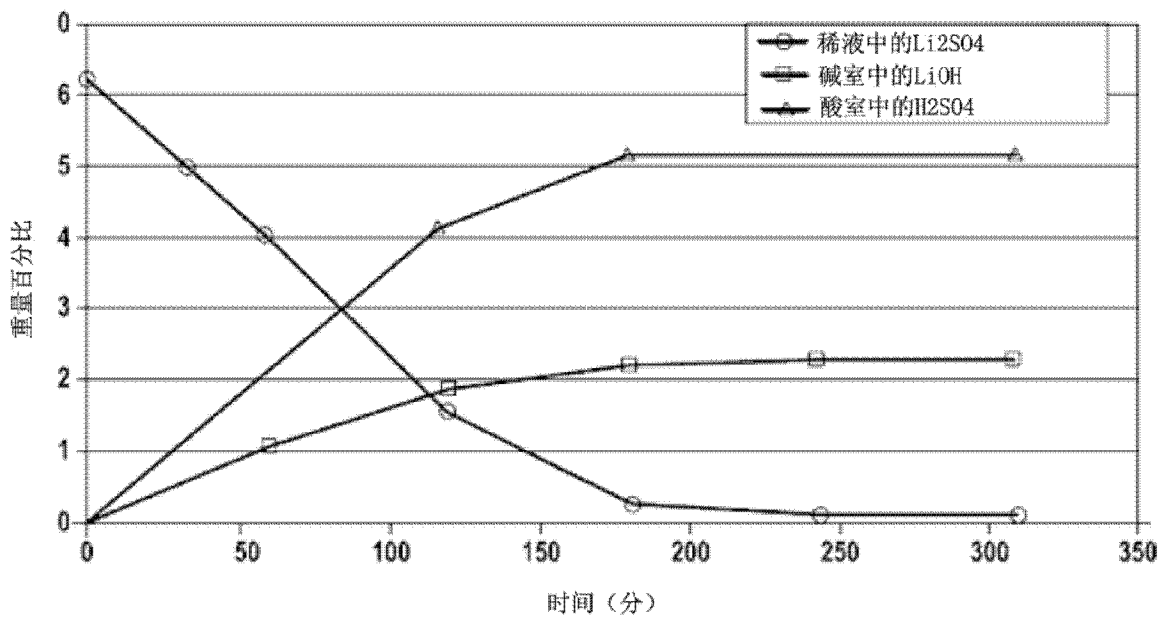


图 2

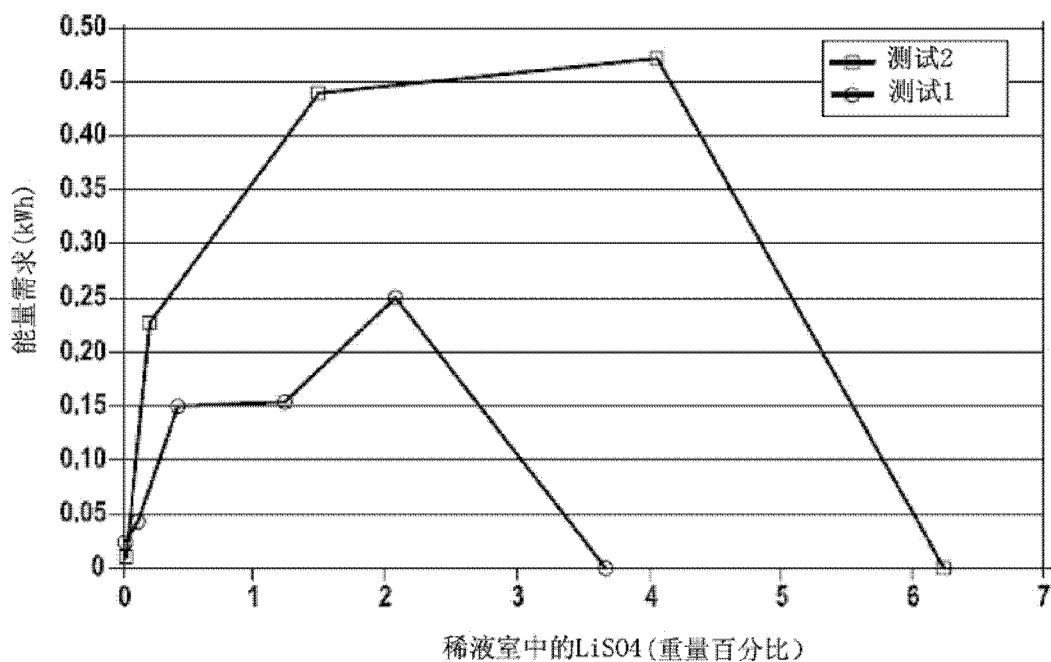


图 3

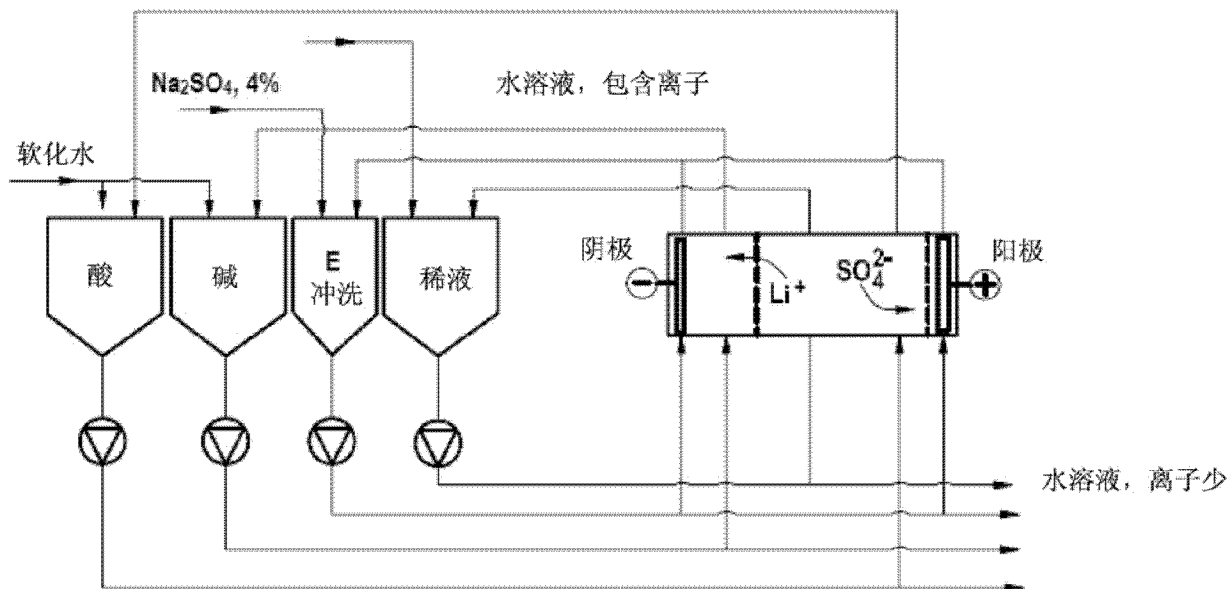


图 4



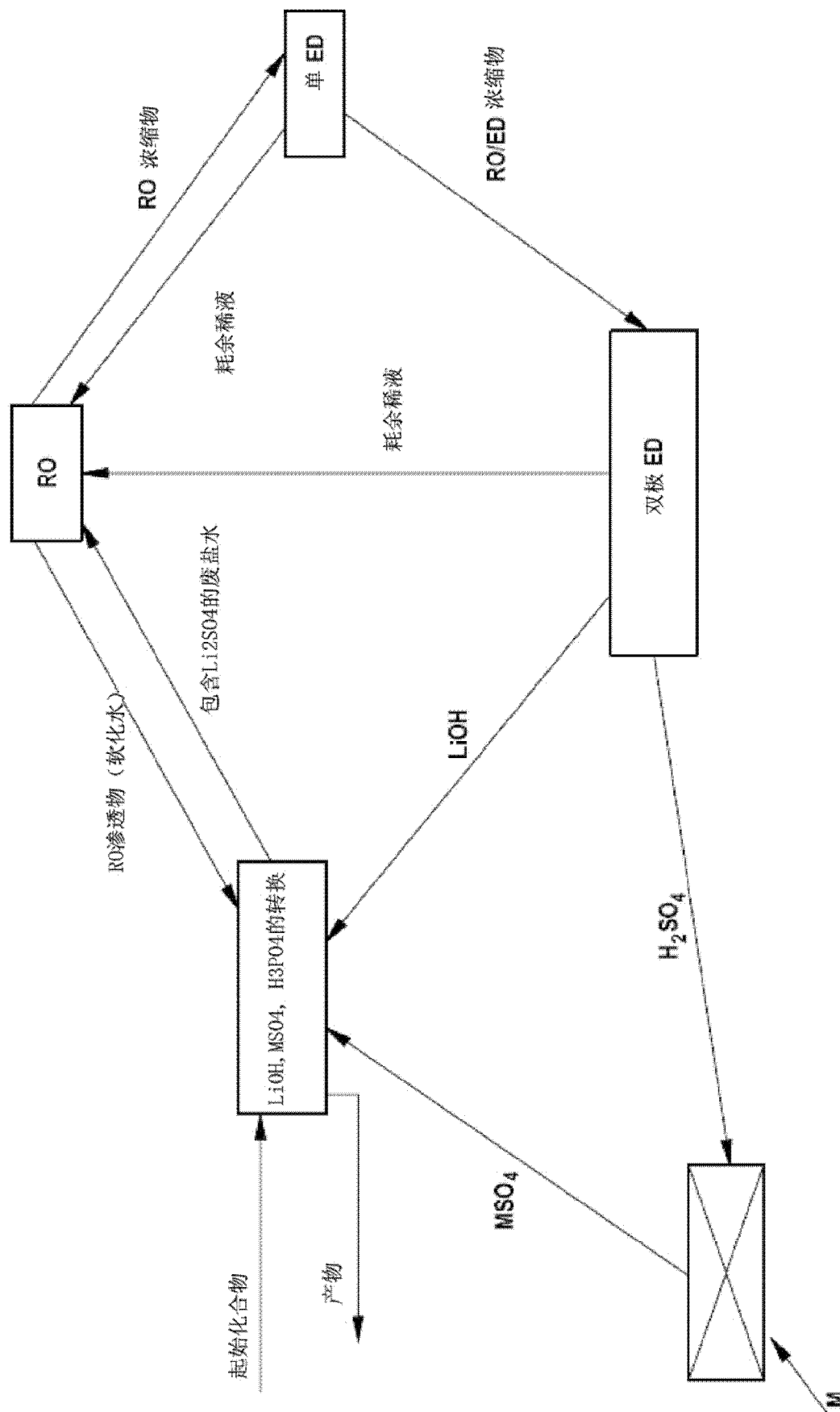


图 5