(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760686 A
(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201911284241.2

(22)申请日 2019.12.13

(71)申请人 九江天赐高新材料有限公司
地址 332500 江西省九江市湖口县金砂湾工业园

(72)发明人 江文波 陈传林 刘雅婷 李建军 程光生 王永江

(74)专利代理机构 南昌青远专利代理事务所（普通合伙）36123
代理人 刘爱芳

(51)Int.Cl.
C22B 7/00(2006.01)
C22B 1/06(2006.01)
C22B 26/12(2006.01)
H01M 10/54(2006.01)

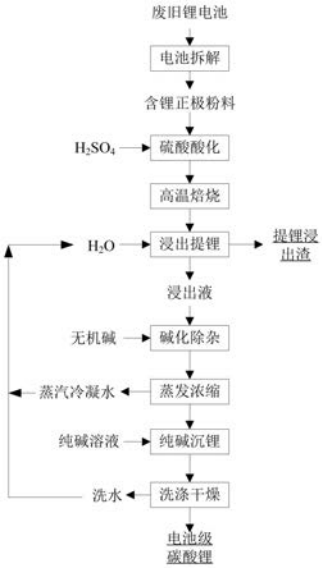
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法，包括如下步骤：S1制备酸化料：将从废旧锂离子电池中获得的正极粉料与浓硫酸混合，并且使锂与H_2SO_4的摩尔比为1:0.5~1:0.6，研磨均匀，得到酸化料；S2高温焙烧：将酸化料在450-550℃下焙烧，得焙烧料；S3浸出提锂：将焙烧料按固液比1:2-3加水，搅拌反应，固液分离，得浸出液和镍钴锰渣；S4碱化除杂：向浸出液中加无机碱，调节浸出液pH至12-13，搅拌反应，固液分离，保留滤液，该滤液为含锂净化液；S5蒸发浓缩：将含锂净化液进行蒸发浓缩，至母液中Li离子浓度为25-35g/L，得含锂浓缩液；S6纯碱沉锂：向含锂浓缩液中加碳酸钠溶液，反应后，离心分离沉淀，对沉淀物洗涤，干燥得到纯度99.6%的以上电池级碳酸锂。



CN 110760686 A

1.一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:制备酸化料:将从废旧锂离子电池中获得的正极粉料与浓硫酸混合,并且使正极粉料中锂与H_2SO_4的摩尔比为1:0.5~1:0.6,研磨均匀,得到酸化料;

S2:高温焙烧:将步骤S1得到的酸化料在450-550℃下焙烧,得焙烧料;

S3:浸出提锂:将步骤S2得到的焙烧料按固液比1:2-3加水,搅拌反应,固液分离,得浸出液和镍钴锰渣;

S4:碱化除杂:向步骤S3得到的浸出液中加无机碱,调节浸出液pH至12-13,搅拌反应,固液分离,保留滤液,该滤液为含锂净化液;

S5:蒸发浓缩:将步骤S4得到的含锂净化液进行蒸发浓缩,至母液中Li离子浓度为25-35g/L,得含锂浓缩液;

S6:纯碱沉锂:向步骤S5得到的含锂浓缩液中加碳酸钠溶液,反应后,离心分离沉淀,对沉淀物洗涤、干燥得到电池级碳酸锂。

2.根据权利要求1的方法,其特征在于,在步骤S1之前还包括步骤S0:电池拆解:将废旧锂离子电池经放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出正极粉料。

3.根据权利要求1的方法,其特征在于,所述正极粉料为钴酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂和镍钴锰酸锂中的至少一种。

4.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S1中采用球磨方式,制得所述酸化料。

5.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S2是在有氧气氛下焙烧。

6.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S3中,所述水为自来水,或是来自步骤S6的洗涤液或沉锂母液,或是来自步骤S5蒸发产生的蒸汽冷凝液。

7.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S3中的反应条件为:在常温下搅拌反应30-60min。

8.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S4中,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的至少一种。

9.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S4中的反应条件为:在50-80℃条件下搅拌30-60min。

10.根据权利要求1的方法,其特征在于,步骤S6中所用的碳酸钠溶液浓度为200-220g/L,反应条件为:在90-100℃条件下反应0.5-1h。

一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂电池回收技术领域，特别是涉及一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高电压、高循环、高容量以及热稳定性好等优异性能，已经得到了广泛的应用，但锂离子电池经过多次充放电循环后，活性材料由于结构改变而失活报废，因而退役报废锂离子电池数量巨大。目前市场上锂离子电池正极材料主要是钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂及镍钴锰三元材料等。

[0003] 废旧锂离子电池回收方法主要集中在湿法工艺和火法工艺两种，并以回收有价金属元素为主。其中，火法回收耗能高、污染严重、分离效果差；湿法具有条件温和、能耗较小等优势。目前，湿法回收锂离子电池中镍、钴、锰金属已经产业化，但是锂的回收技术研究还不成熟，国内外文献专利报道的锂的回收方法主要有：(1)主流技术是将含锂废料酸溶浸出、萃取除杂、萃取金属镍钴锰，锂留在萃余液中，萃余液用碳酸钠沉锂，得到碳酸锂，该工艺的缺点是萃余液中钠含量过高，导致所得碳酸锂杂质钠含量高，同时锂的回收率低；(2)专利CN106505225A公开了一种从锂废旧电池中回收锂制备电池级碳酸锂的方法。该方法主要通过酸化浸出、化学除杂、氟化沉锂、镁盐转型、碱化除杂、纯碱沉锂等工序得到最终产品。该工艺在氟化沉锂步骤氟化钠消耗大、且有镍钴锰等金属共沉，同时在镁盐转型步骤又产生大量的氟化镁渣，严重影响了有价金属的回收率。(3)专利CN107828996A公开了一种三元锂离子电池正极材料的综合回收方法。该方法通过酸化浸出、化学除杂、加碱沉镍钴锰、蒸发浓缩、纯碱沉锂等工序得到最终产品。该方法在沉镍钴锰步骤时碱的消耗大，且镍钴锰沉淀较难过滤分离，同时沉淀会夹带部分锂离子，影响了锂的回收率。目前废旧锂离子电池锂回收遇到的技术问题主要有锂的回收率低、辅料消耗大、镍钴锰损失较大、锂产品杂质高等问题。

发明内容

[0004] (一)要解决的技术问题

为了解决现有技术的上述问题，本发明提供一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法，该方法辅料消耗少，镍钴锰基本无损耗，锂的回收率高，碳酸锂杂质含量少，适合工业化生产。

[0005] (二)技术方案

为了达到上述目的，本发明采用的主要技术方案包括：

一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法，其包括如下步骤：

S1：制备酸化料：将从废旧锂离子电池中获得的正极粉料与浓硫酸混合，并且使正极粉料中锂与H_2SO_4的摩尔比为1:0.5~1:0.6，研磨均匀，得到酸化料；

S2：高温焙烧：将步骤S1得到的酸化料在450-550℃下焙烧，得焙烧料；

S3:浸出提锂:将步骤S2得到的焙烧料按固液比1:2-3加水,搅拌反应,固液分离,得浸出液和镍钴锰渣;

S4:碱化除杂:向步骤S3得到的浸出液中加无机碱,调节浸出液pH至12-13,搅拌反应,固液分离,保留滤液,该滤液为含锂净化液;

S5:蒸发浓缩:将步骤S4得到的含锂净化液进行蒸发浓缩,至母液中Li离子浓度为25-35g/L,得含锂浓缩液;

S6:纯碱沉锂:向步骤S5得到的含锂浓缩液中加碳酸钠溶液,反应后,离心分离沉淀,对沉淀物洗涤、干燥得到电池级碳酸锂。

[0006] 根据本发明较佳实施例,在步骤S1之前还包括步骤S0:电池拆解:将废旧锂离子电池经放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出正极粉料。

[0007] 根据本发明较佳实施例,所述正极粉料为钴酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂和镍钴锰酸锂中的至少一种。

[0008] 根据本发明较佳实施例,步骤S1中采用球磨方式,制得所述酸化料。

[0009] 根据本发明较佳实施例,步骤S2中焙烧时间为1-2h。

[0010] 根据本发明较佳实施例,步骤S2是在有氧气氛下焙烧。如通入空气或其他含有氧气的气体。

[0011] 根据本发明较佳实施例,步骤S3中,所述水为自来水,或是来自步骤S6的洗涤液或沉锂母液,或是来自步骤S5蒸发产生的蒸汽冷凝液。

[0012] 根据本发明较佳实施例,步骤S3中的反应条件为:在常温下搅拌反应30-60min。

[0013] 根据本发明较佳实施例,步骤S4中,所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的至少一种。

[0014] 根据本发明较佳实施例,步骤S4中的反应条件为:在50-80℃条件下搅拌30-60min。

[0015] 根据本发明较佳实施例,步骤S6中所用的碳酸钠溶液浓度为200-220g/L。

[0016] 根据本发明较佳实施例,步骤S6中的反应条件为:在90-100℃条件下反应0.5-1h。碳酸锂微溶于水,水温度越高,其溶解度越小,90-100℃条件下有利于碳酸锂析出。

[0017] (三)有益效果

本发明的有益效果是:

本发明先将含锂正极粉料与浓硫酸研磨共混、再焙烧,通过浸出提锂,即可有效地回收锂,锂进入浸出液,镍钴锰留在浸出渣中。相对现有技术而言,本发明锂和镍钴锰的分离彻底,锂的回收率高达93%以上,辅料消耗少,镍钴锰基本无损耗,最终所得电池级碳酸锂(纯度达到99.6%以上)杂质含量少,工艺简单,适合工业化生产。

附图说明

[0018] 图1是本发明从废旧锂离子电池中回收锂的方法工艺流程图。

[0019] 图2是实施例1中电池拆解得到的正极粉料XRD图。

[0020] 图3是实施例中酸化焙烧提锂后得到的浸出渣XRD图。

具体实施方式

[0021] 为了更好的解释本发明，以便于理解，下面结合附图，通过具体实施方式，对本发明作详细描述。

[0022] 如图1所示，为本发明从废旧锂离子电池中回收锂的方法的一个较佳实施例的流程图，依据该流程图，包含步骤：

S0:电池拆解:将废旧锂离子电池经放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出正极粉料。正极粉料根据锂电池的种类不同，可为钴酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂和镍钴锰酸锂中的至少一种。

[0023] S1:制备酸化料:将从废旧锂离子电池中获得的正极粉料与浓硫酸混合，并且使正极粉料中锂与H_2SO_4的摩尔比为1:0.5~1:0.6，研磨均匀，得到酸化料。其中，研磨时，优选采用球磨机球磨。

[0024] S2:高温焙烧:将步骤S1得到的酸化料在450-550℃下焙烧，得焙烧料。其中，焙烧时间为1-2h，焙烧是在有氧气氛下进行，如向焙烧炉通空气或其他含有氧气的气体。

[0025] S3:浸出提锂:将步骤S2得到的焙烧料按固液比1:2-3加水，搅拌反应，固液分离，得浸出液和镍钴锰渣。

[0026] 其中，反应条件为:在常温下搅拌反应30-60min

其中，水为自来水或去离子水，或是来自步骤S6的洗涤液或沉锂母液，或是来自步骤S5蒸发产生蒸汽的冷凝液。

[0027] S4:碱化除杂:向步骤S3得到的浸出液中加无机碱，调节浸出液pH至12-13，搅拌反应，固液分离，保留滤液，该滤液为含锂净化液。

[0028] 其中，反应条件为:在50-80℃条件下搅拌30-60min。

[0029] 其中，无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的至少一种。有机碱易与杂质离子络合，难以形成沉淀去杂。

[0030] S5:蒸发浓缩:将步骤S4得到的含锂净化液进行蒸发浓缩，至母液中Li离子浓度为25-35g/L，得含锂浓缩液。

[0031] S6:纯碱沉锂:向步骤S5得到的含锂浓缩液中加碳酸钠溶液，反应后，离心分离沉淀，对沉淀物洗涤、干燥得到电池级碳酸锂。

[0032] 其中，碳酸钠溶液浓度为200-220g/L

其中，反应条件为:在90-100℃条件下反应0.5-1h。碳酸锂微溶于水，水温度越高，其溶解度越小，90-100℃条件下有利于碳酸锂的析出。

[0033] 以下为利用上述方法的具体实施例。

[0034] 实施例1

本实施例提供一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法，包含步骤：

S0.电池拆解:将废旧锂离子电池通过放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出镍钴锰酸锂粉料，镍钴锰酸锂粉料XRD见图2。如图2所示，

S1.硫酸酸化:称取步骤A得到的镍钴锰酸锂粉料1000g，分析其Li含量为3.88%、Ni含量为16.46%、Co含量为9.56%、Mn含量为6.62%，向正极粉料中加入98%浓硫酸280g，锂与浓硫酸的摩尔比为1:0.5，充分研磨至均匀，得到酸化料。

[0035] S2.高温焙烧:将步骤B得到的酸化料至于马弗炉中，450℃焙烧1.0h，冷却后得到

焙料。

[0036] S3.浸出提锂:向步骤C得到的焙料中按固液比1:2加入自来水2000ml,在常温下搅拌反应30min,过滤得到浸出液1800ml,和950g浸出渣,分析渣成分Li含量为0.22%,Ni含量为16.31%,Co含量为9.47%,Mn含量为6.15%。Li的浸出率见表1,浸出渣的XRD数据见图3。

[0037] S4.碱化除杂:向步骤D得到的浸出液中加入32%的氢氧化钠溶液调节溶液pH至12,在50℃条件下搅拌30min,过滤得到含锂净化液。

[0038] S5.蒸发浓缩:将步骤E所得含锂净化液加热蒸发浓缩至1.46L,浓缩液中Li离子浓度为25g/L。

[0039] S6.纯碱沉锂:往步骤F得到的浓缩液中加入200g/L的碳酸钠溶液1.5L,在90℃条件下反应0.5h,反应完全后经离心、洗涤、干燥得到电池级碳酸锂175g。碳酸锂的化学成分见表2。碳酸锂质量满足YS/T 582-2006电池级标准要求。

[0040] 实施例2

S0.电池拆解:将废旧锂离子电池通过放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出钴酸锂粉料;

S1.硫酸酸化:称取步骤A得到的钴酸锂粉料500g,分析其Li含量为6.38%、Co含量为54.22%,向正极粉料中加入98%浓硫酸230g,锂与浓硫酸的摩尔比为1:0.5,充分研磨至均匀,得到酸化料。

[0041] S2.高温焙烧:将步骤B得到的酸化料至于马弗炉中,550℃焙烧2.0h,冷却后得到焙料。

[0042] S3.浸出提锂:向步骤C得到的焙料中按固液比1:3加入自来水1500ml,在常温下搅拌反应60min,过滤得到浸出液1450ml,和482g浸出渣,分析渣成分Li含量为0.17%,Co含量为54.01%。Li的浸出率见表1。

[0043] S4.碱化除杂:向步骤D得到的浸出液中加入20%的氢氧化钾溶液调节溶液pH至13,在80℃条件下搅拌60min,过滤得到含锂净化液。

[0044] S5.蒸发浓缩:将步骤E所得含锂净化液加热蒸发浓缩至880ml,浓缩液中Li离子浓度为35g/L。

[0045] S6.纯碱沉锂:往步骤F得到的浓缩液中加入220g/L的碳酸钠溶液1.3L,在100℃条件下反应1.0h,反应完全后经离心、洗涤、干燥得到电池级碳酸锂155g。碳酸锂的化学成分见表2。碳酸锂质量满足YS/T 582-2006电池级标准要求。

[0046] 实施例3

S0.电池拆解:将废旧锂离子电池通过放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出锰酸锂粉料;

S1.硫酸酸化:称取步骤A得到的锰酸锂粉料1000g,分析其Li含量为3.64%、Mn含量为57.71%,向正极粉料中加入98%浓硫酸315g,锂与浓硫酸的摩尔比为1:0.6,充分研磨至均匀,得到酸化料。

[0047] S2.高温焙烧:将步骤B得到的酸化料至于马弗炉中,500℃焙烧1.5h,冷却后得到焙料。

[0048] S3.浸出提锂:向步骤C得到的焙料中按固液比1:2.5加入自来水2500ml,在常温下搅拌反应50min,过滤得到浸出液2400ml,和940g浸出渣,分析渣成分Li含量为0.26%,Mn含

量为55.8%。Li的浸出率见表1。

[0049] S4.碱化除杂:向步骤D得到的浸出液中加入20%的氢氧化锂溶液调节溶液pH至13,在60℃条件下搅拌50min,过滤得到含锂净化液。

[0050] S5.蒸发浓缩:将步骤E所得含锂净化液加热蒸发浓缩至1150ml,浓缩液中Li离子浓度为30g/L。

[0051] S6.纯碱沉锂:往步骤F得到的浓缩液中加入210g/L的碳酸钠溶液1.44L,在95℃条件下反应40min,反应完全后经离心、洗涤、干燥得到电池级碳酸锂173g。碳酸锂的化学成分见表2。碳酸锂质量满足YS/T 582-2006电池级标准要求。

[0052] 实施例4

S0.电池拆解:将废旧锂离子电池通过放电、拆解、分选、破碎、筛分等工序分离出镍锰酸锂粉料;

S1.硫酸酸化:称取步骤A得到的镍锰酸锂粉料1000g,分析其Li含量为3.58%、镍含量为13.70%,Mn含量为38.36%,向正极粉料中加入98%浓硫酸284g,锂与浓硫酸的摩尔比为1:0.55,充分球磨至均匀,得到酸化料。

[0053] S2.高温焙烧:将步骤B得到的酸化料至于马弗炉中,500℃焙烧1.5h,冷却后得到焙料。

[0054] S3.浸出提锂:向步骤C得到的焙料中按固液比1:3加入自来水3000ml,在常温下搅拌反应60min,过滤得到浸出液2850ml,和945g浸出渣,分析渣成分Li含量为0.23%,Ni含量为13.4%,Mn含量为37.2%。Li的浸出率见表1。

[0055] S4.碱化除杂:向步骤D得到的浸出液中加入32%的氢氧化钠溶液调节溶液pH至13,在50℃条件下搅拌30min,过滤得到含锂净化液。

[0056] S5.蒸发浓缩:将步骤E所得含锂净化液加热蒸发浓缩至1050ml,浓缩液中Li离子浓度为32g/L。

[0057] S6.纯碱沉锂:往步骤F得到的浓缩液中加入200g/L的碳酸钠溶液1.50L,在95℃条件下反应30min,反应完全后经离心、洗涤、干燥得到电池级碳酸锂165g。碳酸锂的化学成分见表2。碳酸锂质量满足YS/T 582-2006电池级标准要求。

[0058] 表1 各正极粉料的酸化焙料浸出数据

正极粉料	粉料重量	粉料锂含量	浸出渣重量	浸出渣锂含量	锂的浸出率
镍钴锰酸锂	1000g	3.88%	950g	0.22%	94.61%
钴酸锂	500g	6.38%	482g	0.17%	97.43%
锰酸锂	1000g	3.64%	940g	0.26%	93.295
镍锰酸锂	1000g	3.58%	945g	0.23%	93.93%

表1电池级碳酸锂产品技术指标

批号	Li_2CO_3 主含量	杂质含量（质量百分含量%）									
		Na	Mg	Fe	Ca	Cu	Al	Zn	磁性物质	SO_4^{2-}	Cl^-
实施例1	99.66	0.0113	0.0003	0.0005	0.0011	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0112	0.0012
实施例2	99.63	0.0172	0.0003	0.0003	0.0019	0.0001	0.0003	0.0001	0.0001	0.0157	0.0021
实施例3	99.79	0.0199	0.0004	0.0003	0.0021	0.0002	0.0004	0.0001	0.0001	0.0215	0.0019
实施例4	99.73	0.0151	0.0001	0.0004	0.0016	0.0001	0.0003	0.0001	0.0001	0.0128	0.0011

以上所述仅对本发明中的几种具体实施加以说明，但不能限定为本发明的保护范围，任何熟悉本技术领域的技术人员根据本发明的技术方案及构思做出同等变换或简单修改，均应认为涵盖在本发明的保护范围之内。

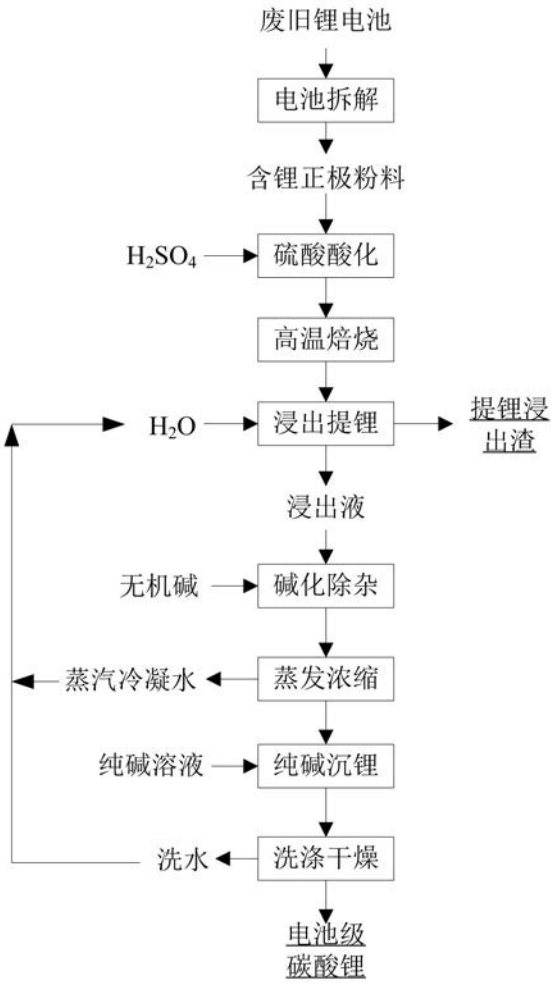

废旧锂电池
电池拆解
含锂正极粉料
H_2SO_4
硫酸酸化
高温焙烧
H_2O
浸出提锂
提锂浸出渣
浸出液
无机碱
碱化除杂
蒸汽冷凝水
蒸发浓缩
纯碱溶液
纯碱沉锂
洗水
洗涤干燥
电池级碳酸锂

图1

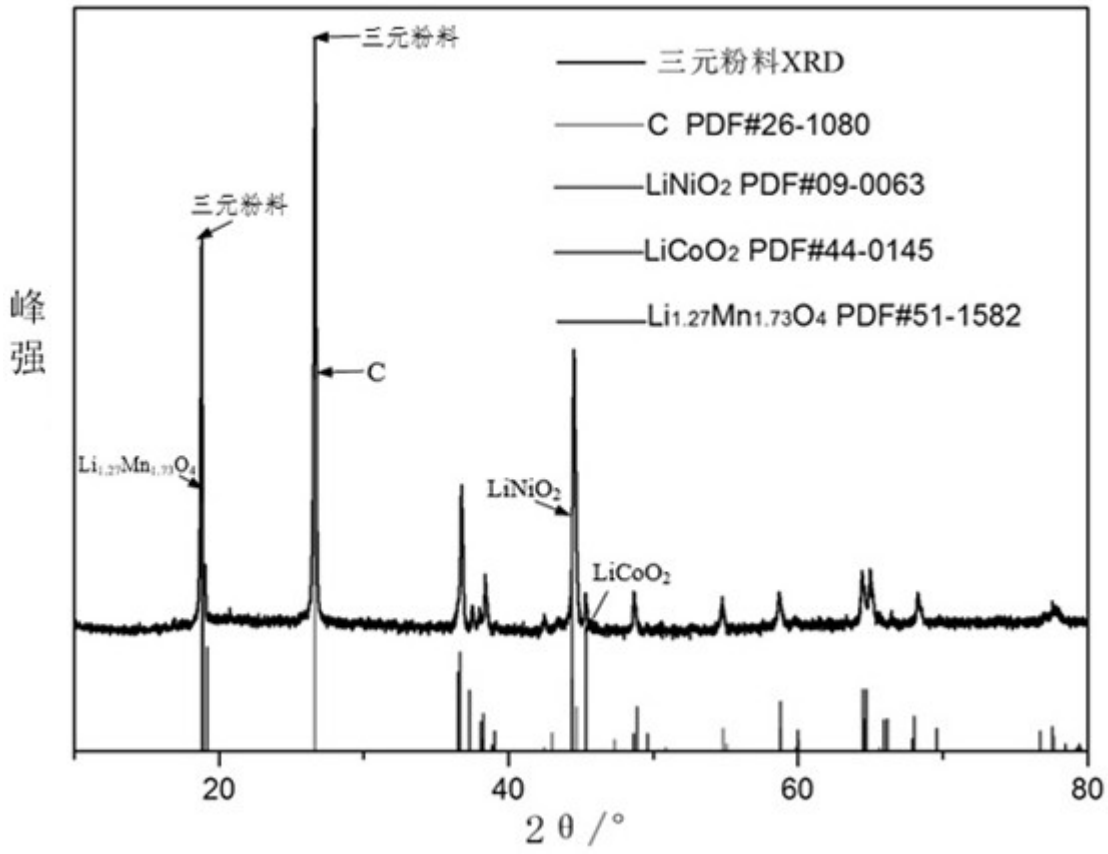

三元粉料
三元粉料XRD
C PDF#26-1080
LiNiO2 PDF#09-0063
LiCoO2 PDF#44-0145
Li1.27Mn1.73O4 PDF#51-1582
三元粉料
C
Li1.27Mn1.73O4
LiNiO2
LiCoO2
峰强
20
40
60
80
2θ/°

图2

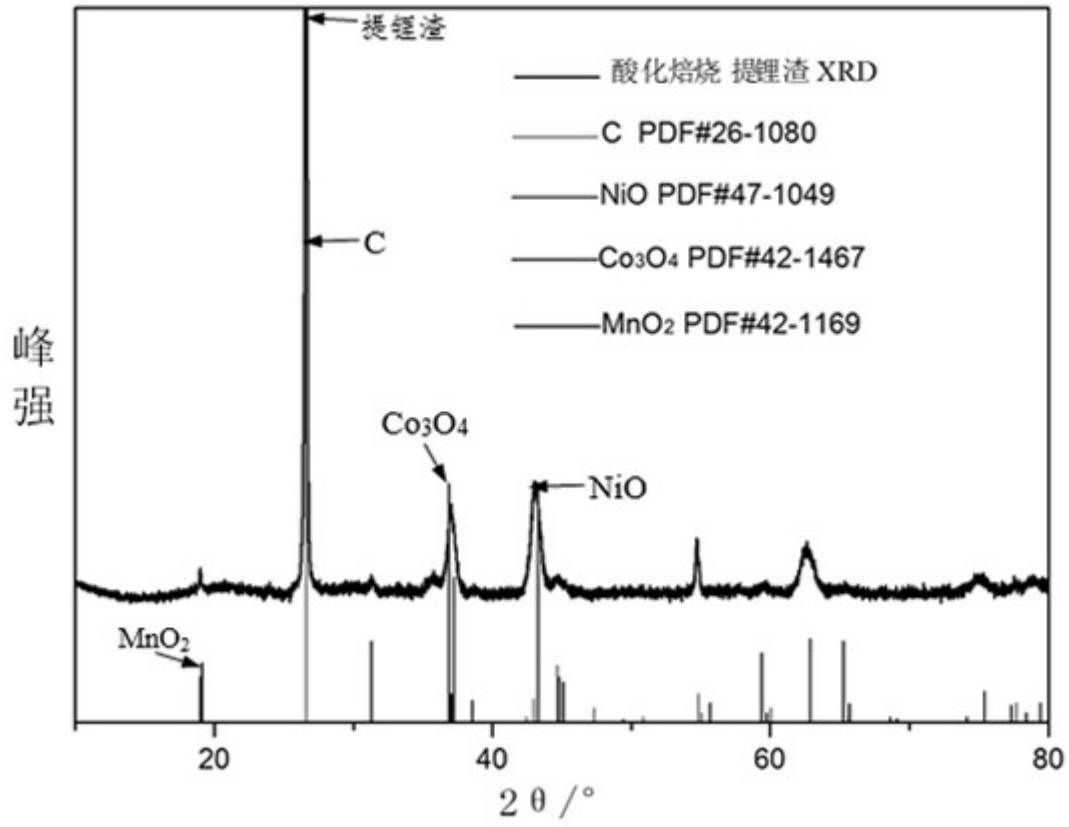

提锂渣
酸化焙烧 提锂渣 XRD
C PDF#26-1080
NiO PDF#47-1049
Co3O4 PDF#42-1467
MnO2 PDF#42-1169
C
Co3O4
NiO
MnO2
峰强
20
40
60
80
2θ/°

图3