



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760682 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201911072005.4

(22)申请日 2019.11.05

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 张付申 阿来拉姑 张聪聪

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 26/12(2006.01)

H01M 10/54(2006.01)

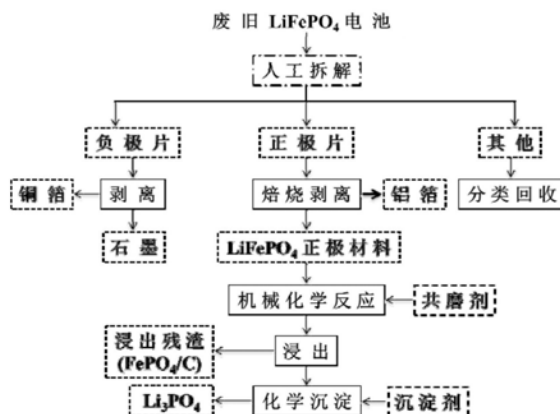
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

借助机械化学活化法选择性回收废旧磷酸铁锂电池中锂的工艺

(57)摘要

本发明提供一种选择性回收废旧磷酸铁锂电池正极材料的工艺,属于环境保护和资源综合利用领域的固体废弃物资源化新技术,其核心是首先进行机械活化,通过添加共磨剂达到优异的活化效果;随后利用复合浸出剂,将磷酸铁锂电池正极材料中的锂选择性浸出到溶液中,此时锂和铁完全分离,铁和磷以磷酸铁沉淀的形式与碳粉进入浸出残渣中,实现铁和磷的原位回收。本发明提供的工艺具有流程短、操作简单、能耗低、对环境友好、不产生二次污染的特点,应用前景广阔。



1. 借助机械化学活化法选择性回收废旧磷酸铁锂电池中锂的工艺,其特征在於,所述工艺包括下述步骤:

(1) 将废旧磷酸铁锂电池用饱和盐水浸泡24h进行放电,然后拆解分离得到外壳、隔膜、负极片及正极片,电池正极片为所需实验原料,负极片及隔膜统一回收另做资源化处理;

(2) 将得到的正极片焙烧,分离正极材料和铝箔,得到正极材料 LiFePO_4 ;

(3) 将正极材料和助磨剂按重量比1:1加入球磨罐中,然后加入水,水的重量相当于助磨剂和正极材料重量之和,在600rpm的转速下顺时针和逆时针各研磨15min;

(4) 机械化学活化后的样品用去离子水清洗2次,然后加入浸出剂,浸出1h后得到含锂溶液及含铁、磷和碳粉的浸出渣,此时磷和铁结合成磷酸铁沉淀;

(5) 用1.5M氢氧化钠将含锂溶液的pH值调节至11-13,随后向溶液中加入磷酸钠,磷酸钠的加入量相当于溶液中锂离子摩尔数的1/3,然后在90℃下加热搅拌约2h,过滤,沉淀物即为产品磷酸锂。

2. 根据权利要求1所述工艺,其特征是:步骤(2)中所述焙烧氛围为氮气,温度为360℃,时间是2h。

3. 根据权利要求1所述工艺,其特征是:步骤(2)中所述助磨剂是硫化亚铁、硫酸钠、硫酸铵、氯化铵、氯化亚铁、磷酸钠、磷酸铁铵、磷酸铵中的两种或几种的混合物。

4. 根据权利要求1所述工艺,其特征是:步骤(4)中所述浸出剂是硫代硫酸钠、碳酸氢钠、双氧水、次氯酸钠、焦磷酸钠、氯化铁中的两种或几种的混合物。

5. 根据权利要求1所述工艺,其特征是:步骤(4)中所述浸出剂的添加量根据溶液中锂离子的摩尔数计算,浸出温度为80℃,浸出固液比为50g:1000mL,浸出时间为50min。

借助机械化学活化法选择性回收废旧磷酸铁锂电池中锂的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废旧磷酸铁锂动力电池无害化处理与有价元素回收方法,属于环境保护和资源综合利用领域的固体废弃物资源化新技术,尤其适合于各类含锂废旧电池中锂的选择性回收。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池具有比能量密度大、循环性能好等优点,广泛应用于电动汽车、混合动力电动车等车辆作为动力源。随着新能源汽车产业迅猛发展,动力电池有限的使用年限导致大量废旧磷酸铁锂电池退役,清洁回收有价金属尤其是战略金属锂具有重要的资源和经济效益。

[0003] 目前对废旧磷酸铁锂电池处理的主要关注点是提取正极材料中的有价金属,如锂、铁。正极片中分离回收有价金属的方法一般是先将废旧锂离子电池放电后进行拆解预处理得到含活性物质的正极片,再对正极片进行剥离后得到含锂正极材料。正极材料中有价元素的回收方法主要是通过采用无机酸或有机酸将正极材料浸出后,再将各元素分步沉淀,最终将有价元素作为单独的化合物进行回收,但是浸出时通常会使用过量的酸,残余的酸液排入水体中会对环境造成严重的污染,对人居环境造成破坏。另外,传统的酸浸技术存在回收成本高、处理流程长、浸出选择性差、浸出速度慢等问题,因此,寻找回收成本低、回收率高、浸出速度快的一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法具有重要意义。

[0004] 由于机械化学活化过程中产生的能量可以影响物质的物理和化学性能,如原位增强或操纵离子扩散,减小颗粒尺寸、增加比表面积、造成晶体结构中的点缺陷和位错、降低反应活化能、增强反应活性等,近年来在金属回收利用领域引起了研究人员的广泛关注,用这种方法替代传统的湿法冶金工艺来回收铁和锂,可有效地减少试剂、能源损耗及二次污染的排放,提高金属的回收率及回收选择性。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服传统湿法冶金过程缓慢,浸出率低、流程繁琐、成本高、二次污染等不足,开发一种能够以简单快速、浸出率高、无二次污染、环保的方式,实现锂的高选择性浸出,同时原位回收磷和铁,实现废旧磷酸铁锂电池附加值的资源化回收利用。其特征在于:通过加入共磨剂,依靠机械化学活化产生的高能量破坏物质原有的晶相,改变物质的物理和化学性能从而诱导后续浸出剂的化学反应,高选择性的浸出锂,避免传统的湿法冶金存在的问题。

[0006] 本发明按以下步骤完成:

[0007] 前处理工序:首先将废旧磷酸铁锂电池置于氯化钠溶液中浸泡24h进行放电,然后进行人工拆解分类回收利用,负极片进行剥离后回收铜箔和碳粉,正极片在管式炉中氮气氛围下360℃焙烧2h后实现铝箔和正极材料的分离;

[0008] 机械化学活化工序:取上述剥离后的正极材料,置于已加入3-10ml水的氧化锆球磨罐中,加入共磨剂,共磨剂与正极材料的摩尔比为1:1,密封后在600rpm的转速下,顺时针各研磨15min,设置2min的球磨间隙散去球磨时产生的热量;

[0009] 浸出工序:将球磨后的材料用去离子水清洗三次后转移到锥形瓶中,加入1vol. %-6vol. %的双氧水,开启磁力搅拌器,在设定的温度下进行搅拌浸出,温度设定范围为25℃-80℃,浸出时间设定为10min-60min,浸出转速固定在400rpm;

[0010] 沉淀工序:上述浸出反应结束后,进行真空抽滤分离浸出残渣和浸出液,烘干浸出残渣,测定浸出液的pH值后加入氢氧化钠溶液调节pH值介于11-13,随后加入化学计量比为摩尔比1.05:1的磷酸钠进行锂的沉淀回收。

[0011] 本工艺具有以下特点:

[0012] 本工艺使用的正极材料经过焙烧剥离后不引入铝、铜等杂质,避免锂的损失,焙烧过程中产生的气体用碱液进行处理,不造成大气污染;

[0013] 传统的湿法冶金浸出废旧磷酸铁锂电池中的有价金属过程中产生大量的酸性废液,造成二次污染,本工艺具备反应温度低、操作简便、产品附加值高的特点,可以有效的避免二次污染的产生;

[0014] 本发明采用的机械化学活化法可以有效减少试剂的用量,锂可以完全浸出,锂和铁分离完全,锂以磷酸锂的形式回收,铁以磷酸铁的形式回收,两者都可以用于磷酸铁锂正极材料的再制备;

[0015] 本发明实现了废旧磷酸铁锂电池的无害化处理以及绿色环保地回收有价金属,实现了二次资源的再利用。

附图说明

[0016] 为进一步了解本发明,下面用附图描述本发明工艺流程、浸出渣的物相、锂的沉淀物物相。

[0017] 图1是废旧磷酸铁锂电池无害化处理及回收有价金属的工艺流程图。

[0018] 图2是废旧磷酸铁锂电池正极材料机械化学活化浸出残渣的物相图。

[0019] 图3是废旧磷酸铁锂电池正极材料机械化学活化浸出液沉淀物的物相图。

具体实施方式

[0020] 下面将通过具体的实施例对本发明的制备方法作进一步说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0021] 实施例1

[0022] 根据图1流程图,废旧磷酸铁锂电池放电后收集正极片,用剪刀将正极片剪成4*2cm的小长条置于管式炉中氮气氛围下360℃焙烧2h后取出,得到铝箔和正极材料;以正极材料LiFePO₄为原料,加入适量的水和化学计量比的共磨剂进行机械化学活化处理,在600rpm转速下研磨30min后转入圆底锥形瓶,加入4vol. %的浸出剂溶液,浸出60min后进行固液分离收集浸出液及浸出残渣(图2);浸出液在105℃蒸发水分数小时,剩余适量的含锂溶液移至水温为85℃的水浴锅中进行磁力搅拌,测定锂含量后加入适量的磷酸钠,搅拌两小时后分离固液体,回收沉淀物(图3);分析结果表明,浸出过程中锂浸出率高于

99.80%，回收率铁100%、锂89.50%左右。

[0023] 实施例2

[0024] 根据图1流程图，废旧磷酸铁锂电池放电后收集正极片，用剪刀将正极片剪成4*2cm的小长条置于管式炉中氮气氛围下360℃焙烧2h后取出，得到铝箔和正极材料；以正极材料 LiFePO_4 为原料，加入适量的水和化学计量比的复配共磨剂进行机械化学活化处理，其中磷酸铁锂与共磨剂的摩尔比为1:0.5:0.5，在600rpm转速下研磨30min后转入圆底锥形瓶，加入4vol.%的浸出剂溶液，浸出60min后进行固液分离收集浸出液及浸出残渣；浸出液在105℃蒸发水分数小时，剩余适量的含锂溶液移至水温为85℃的水浴锅中进行磁力搅拌，测定锂含量后加入适量的磷酸钠，搅拌两小时后分离固液体，回收沉淀物；分析结果表明，浸出过程中锂浸出率高于99.80%，回收率铁为100%、锂为89.50%左右。

[0025] 上述实例仅仅是为了说明本发明的应用性，并非对实施方式的限制。废旧锂离子电池可选用锰酸锂、钴酸锂等锂电池。本发明不限于上述所举实施案例，所述内容均可实施，并有良好的效果。

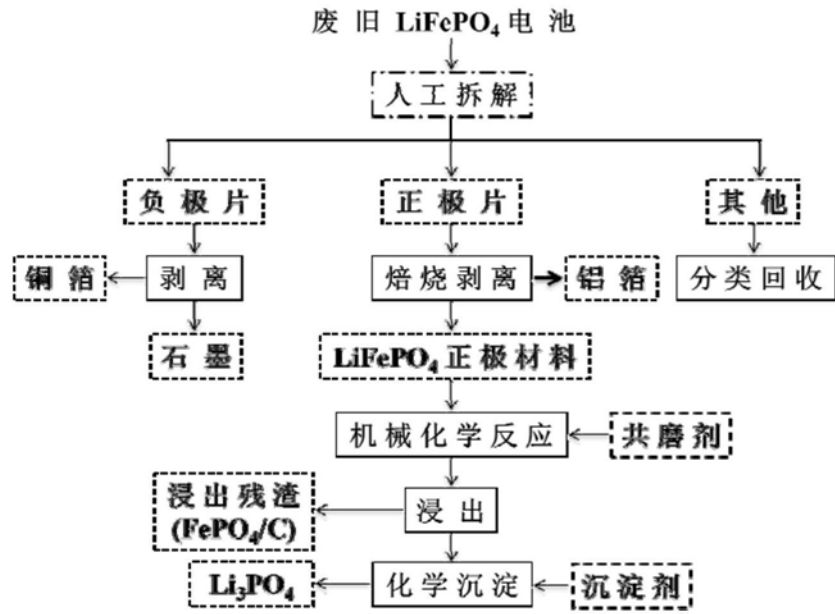


图1

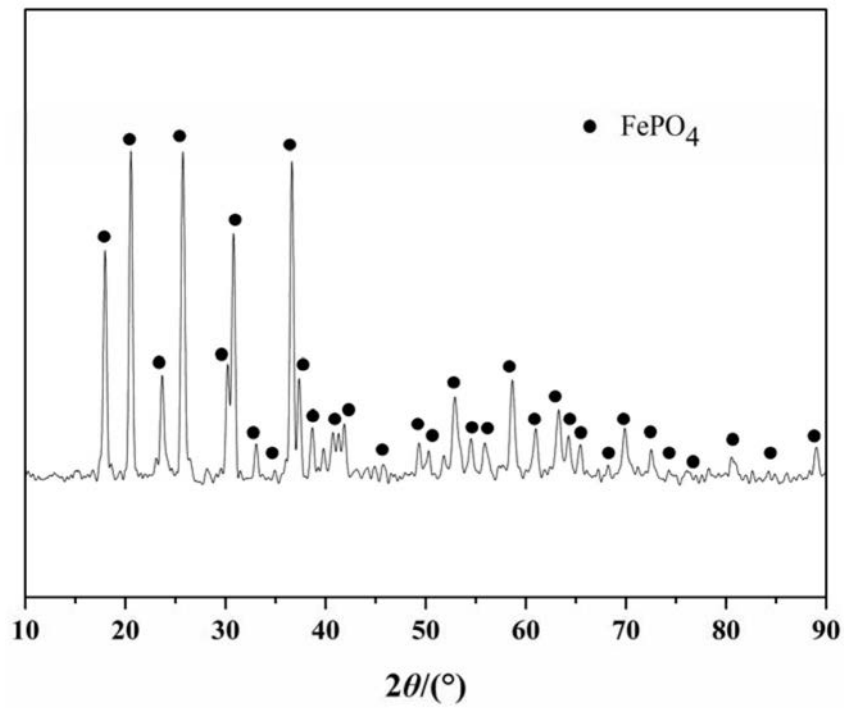


图2

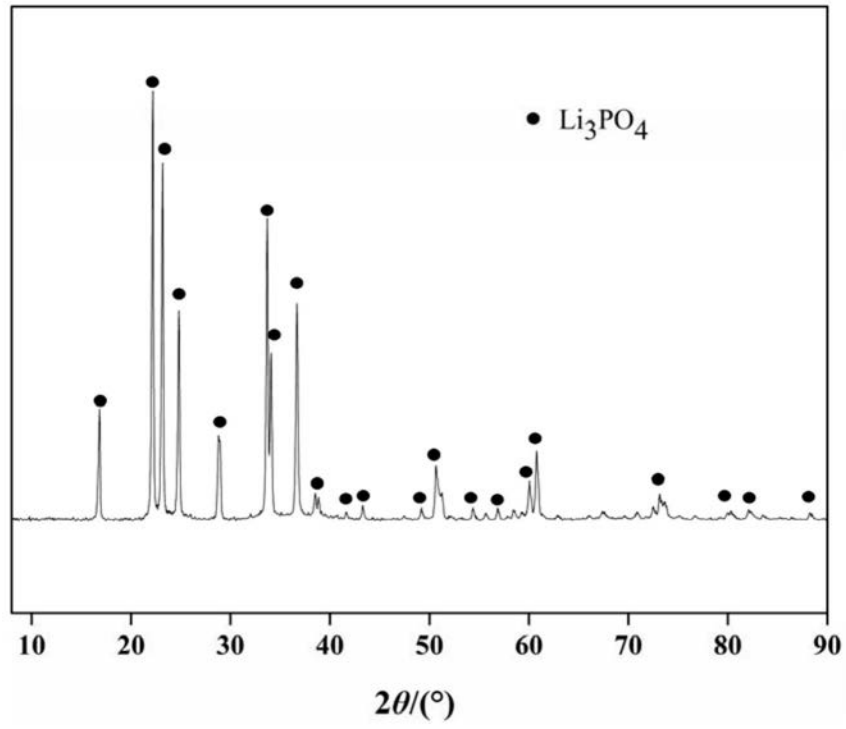


图3