



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115772609 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 10

(21) 申请号 202310103724.8

(22) 申请日 2023.02.13

(71) 申请人 石家庄嘉硕电子科技有限公司

地址 050222 河北省石家庄市鹿泉区铜冶
镇永壁西街河北(福建)中小企业科技
园9号4层2车间

(72) 发明人 张治奎 范天增

(74) 专利代理机构 北京智慧亮点知识产权代理
事务所(普通合伙) 11950

专利代理师 史明罡

(51) Int. Cl.

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 3/20 (2006.01)

C22B 3/02 (2006.01)

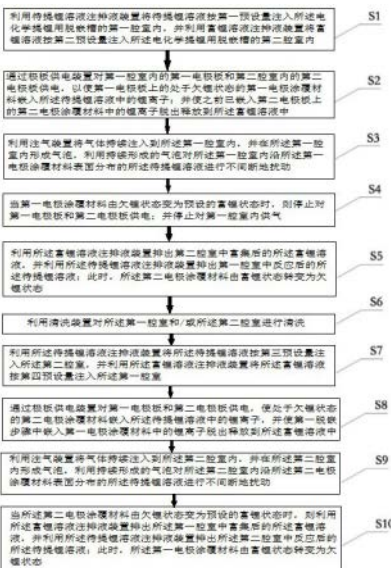
权利要求书2页 说明书16页 附图6页

(54) 发明名称

电化学脱嵌提锂方法、电化学脱嵌提锂系统

(57) 摘要

本发明涉及电化学脱嵌提锂技术领域,特别涉及一种电化学脱嵌提锂方法、电化学脱嵌提锂系统。包括:提供电化学提锂用脱嵌槽;将待提锂溶液注入第一腔室内,并将富锂溶液注入第二腔室内;对第一电极板和第二电极板供电;将气体注入到所述第一腔室内;排出所述富锂溶液和所述待提锂溶液;将所述待提锂溶液注入所述第二腔室,并将所述富锂溶液注入所述第一腔室;对所述第一电极板和所述第二电极板供电;将气体注入到所述第二腔室内;排出所述富锂溶液和所述待提锂溶液;直至得到符合预期浓度的富锂溶液。本发明采用注气产生气泡对所述待提锂溶液扰动的设计,使得待提锂溶液被浓差极化的问题得到有效改善,进而提高电化学提锂用脱嵌槽的工作电流密度。



1. 一种电化学脱嵌提锂方法,其特征在

于:该方法包括:

提供电化学提锂用脱嵌槽;

将待提锂溶液按第一预设量注入所述电化学提锂用脱嵌槽的第一腔室内,并将富锂溶液按第二预设量注入所述电化学提锂用脱嵌槽的第二腔室内;

对所述第一腔室内的第一电极板和所述第二腔室内的第二电极板供电;以使所述第一电极板上的第一电极涂覆材料嵌入所述待提锂溶液中的锂离子;并使之前已嵌入所述第二电极板上的第二电极涂覆材料中的锂离子脱出释放到所述富锂溶液中;

将气体注入到所述第一腔室内,并在所述第一腔室内形成气泡,利用气泡对所述第一腔室内的所述待提锂溶液进行扰动;

当所述第一电极涂覆材料由欠锂状态变为预设的富锂状态时,则停止对所述第一电极板和所述第二电极板供电;并停止对所述第一腔室内供气;

排出所述第二腔室中所述富锂溶液,并排出所述第一腔室中的所述待提锂溶液;

将所述待提锂溶液按第三预设量注入所述第二腔室,并将所述富锂溶液按第四预设量注入所述第一腔室;

对所述第一电极板和所述第二电极板供电;以使所述第二电极涂覆材料嵌入所述待提锂溶液中的锂离子,并使第一次脱嵌过程中嵌入所述第一电极涂覆材料中的锂离子脱出释放到所述富锂溶液中;

将气体注入到所述第二腔室内,并在所述第二腔室内形成气泡,利用气泡对所述第二腔室内的所述待提锂溶液进行扰动;

当所述第二电极涂覆材料由欠锂状态变为预设的富锂状态时,则排出所述第一腔室中所述富锂溶液,并排出所述第二腔室中的所述待提锂溶液;此时,所述第一电极涂覆材料由富锂状态转变为欠锂状态。

2. 根据权利要求1中所述电化学脱嵌提锂方法,其特征在于:该方法还包括:注入到所述第一腔室或所述第二腔室内的气体均为惰性气体。

3. 根据权利要求1中所述电化学脱嵌提锂方法,其特征在于:在排出所述第二腔室中所述富锂溶液,并排出所述第一腔室中的所述待提锂溶液后,该方法还包括:向所述第一腔室和/或所述第二腔室充入洗水,对所述第一腔室和/或所述第二腔室内残留的液体进行冲洗后排出。

4. 根据权利要求2中所述电化学脱嵌提锂方法,其特征在于:该方法还包括:对注入到所述第一腔室或所述第二腔室内的气体进行加热。

5. 根据权利要求4中所述电化学脱嵌提锂方法,其特征在于:该方法还包括:将气体对应注入到所述第一腔室或所述第二腔室的底部,使气泡由所述第一电极板或所述第二电极板的下方向上运动。

6. 根据权利要求1-5中任一所述电化学脱嵌提锂方法,其特征在于:该方法还包括:

当所述第一腔室内为所述待提锂溶液,且所述第二腔室内为所述富锂溶液时,在将气体持续注入到所述第一腔室内的同时,将气体注入到所述第二腔室内,并在所述第二腔室内形成气泡,利用气泡对所述富锂溶液进行扰动;

当所述第一腔室内为所述富锂溶液,且所述第二腔室内为所述待提锂溶液时,在将气

体持续注入到所述第二腔室内的同时,将气体注入到所述第一腔室内,并在所述第一腔室内形成气泡,利用气泡对所述富锂溶液进行扰动。

7.一种用于实现如权利要求1中所述电化学脱嵌提锂方法的电化学脱嵌提锂系统,其特征在于:包括:

电化学提锂用脱嵌槽,用于进行电化学脱嵌提锂;

待提锂溶液注排液装置,用于将待提锂溶液按第一预设量注入所述第一腔室或按第三预设量注入所述第二腔室内;以及排出所述第一腔室中的所述待提锂溶液;

富锂溶液注排液装置,用于将富锂溶液按第二预设量注入所述第二腔室内或按第四预设量注入所述第一腔室内;以及排出所述第二腔室中所述富锂溶液;

电极板供电装置,用于对所述第一电极板和所述第二电极板供电;当所述第一腔室内为待提锂溶液,所述第二腔室内为富锂溶液时,所述第一电极板接阴极,所述第二电极板接阳极;反之,则切换为所述第一电极板接阳极,所述第二电极板接阴极;

注气装置,用于将气体注入到所述第一腔室或所述第二腔室内,并在所述第一腔室或所述第二腔室内的所述待提锂溶液中形成气泡,利用气泡对所述待提锂溶液进行扰动。

8.根据权利要求7中所述电化学脱嵌提锂系统,其特征在于:还包括:

气体加热装置,用于对注入到所述第一腔室或所述第二腔室内的气体进行加热。

9.根据权利要求8中所述电化学脱嵌提锂系统,其特征在于:所述注气装置的出气端分别连通设置于所述电化学提锂用脱嵌槽底部的第一腔进液孔和第二腔进液孔;以此将气体对应注入到所述第一腔室或所述第二腔室的底部。

10.根据权利要求7-9中任一所述电化学脱嵌提锂系统,其特征在于:所述注气装置,还用于将气体注入到所述第一腔室或所述第二腔室内,并在所述第一腔室或所述第二腔室内的所述富锂溶液中形成气泡,利用气泡对所述富锂溶液进行扰动。

11.根据权利要求10中所述电化学脱嵌提锂系统,其特征在于:所述注气装置包括空压泵和连通于该空压泵进气端的惰性气体储罐;所述空压泵的出气端分别连通所述第一腔进液孔和所述第二腔进液孔。

12.根据权利要求7中所述电化学脱嵌提锂系统,其特征在于:还包括:

洗水注入装置,用于向所述第一腔室和/或所述第二腔室充入洗水。

电化学脱嵌提锂方法、电化学脱嵌提锂系统

技术领域

[0001] 本发明涉及含锂溶液的提锂技术领域,特别涉及一种电化学脱嵌提锂方法、电化学脱嵌提锂系统。

背景技术

[0002] 众所周知,随着不可再生能源的消耗,新能源的开发利用是一种必然的趋势。新能源汽车作为新能源开发利用的典型代表,在近几年得到了迅速发展,并将最终超越传统燃油汽车的市场份额,逐步完成对燃油车的替代。锂作为新能源汽车动力系统必不可少的能源金属,其市场需求也将急剧增长,锂资源的高效、清洁、低成本开采对新能源汽车产业的可持续发展至关重要。

[0003] 锂资源主要以矿石和卤水形式存在于自然界中,其中,大部分锂资源以含锂溶液的形式赋存于卤水尤其是盐湖卤水中,其储量占锂资源总储量的80%以上。随着优质锂矿石资源的开采,能满足当下工艺的高品位矿石越来越少,且矿石提锂的成本也偏高。相比于矿石提锂,卤水中的锂资源储量丰富,且锂以离子形式存在,提锂成本具有天然的优势。然而,卤水中除了锂之外,通常还含有钠、钾、镁、钙、等共生阳离子,只有极少数盐湖卤水的镁锂比较低(如智利阿塔卡玛盐湖,为6.4),大部分盐湖卤水的镁锂比都在20以上,甚至高达1825(察尔汗盐湖)。Mg²⁺与Li⁺处于元素周期表的对角线位置,由对角线规则可知其化学性质非常相似,难以进行高效分离,从而严重制约了卤水中锂资源的开发利用,从高镁锂比卤水中提取锂已经成为了一个世界性难题。研究者们采用沉淀法、碳化法、煅烧法、溶剂萃取等技术来提取卤水中的锂资源,但这些方法大多工艺复杂,生产成本低,对设备要求较高,且最终产品纯度不高,不利于大规模生产。

[0004] 针对高镁锂比盐湖卤水难以经济高效清洁提取的难题,现有技术提出了电化学脱嵌法盐湖提锂新技术(参考中国发明专利:CN102382984A),即利用水溶液锂电池的工作原理,以对锂离子具有“记忆效应”的离子筛为电极材料,盐湖卤水为阴极电解液,不含镁的支持电解质为阳极电解液,从而组成的一个电化学脱嵌体系。为了解决工业生产的问题,同时提供了一种槽体,用于盛放卤水、回收的含锂溶液或富集锂溶液,并实现了在槽体中完成电化学法脱嵌提锂工艺的目的。

[0005] 目前,随着盐湖提锂的发展,在青海及西藏地区等采用原有技术,可供开采的卤水资源的原来越少,余下盐湖中锂离子的含量较低,可工业化投资价值较低,严重地制约了我国锂资源的开发程度。在专利CN212426149U及CN214694319U中分别公开一种槽体的阴阳脱嵌槽布水结构和提锂用单元。但是上述两种结构在对锂离子浓度较低的含锂溶液尤其是盐湖含锂溶液低的卤水进行电化学提锂时,则会出现现在电化学法还原反应时电流密度较低的问题,原卤直接提锂存在投资巨大的问题,制约了电化学脱嵌法提锂的进一步的推广;因此,为了解决上述问题通常采用建设盐田摊晒,以提高卤水的含锂浓度,但是这又增加了提锂工艺环节费用。对于低浓度的稀卤水或其他含锂溶液来说,电流密度低就意味着单位时间内到达电极板表面的锂离子少,溶液的传质差,溶液扰动不充分,不能使更多的新鲜溶液

充分地接近阴极电极板表面,这也意味着阴极电极板上的涂覆材料接触新鲜溶液少,到达其表面的锂离子浓度低,使单位时间内锂离子嵌入涂覆材料效率降低。

[0006] 因此,为解决上述问题本发明急需提出一种新的电化学脱嵌提锂方法、电化学脱嵌提锂系统。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种电化学脱嵌提锂方法、电化学脱嵌提锂系统,以解决现有电化学脱嵌提锂方面的技术不足。

[0008] 本发明的目的是由下述技术方案实现的:

本发明提供一种电化学脱嵌提锂方法,该方法包括:

提供电化学提锂用脱嵌槽;

将待提锂溶液按第一预设量注入所述电化学提锂用脱嵌槽的第一腔室内,并将富锂溶液按第二预设量注入所述电化学提锂用脱嵌槽的第二腔室内;

对所述第一腔室内的第一电极板和所述第二腔室内的第二电极板供电;以使所述第一电极板上的第一电极涂覆材料嵌入所述待提锂溶液中的锂离子;并使之前已嵌入所述第二电极板上的第二电极涂覆材料中的锂离子脱出释放到所述富锂溶液中;

将气体注入到所述第一腔室内,并在所述第一腔室内形成气泡,利用气泡对所述第一腔室内的所述待提锂溶液进行扰动;

当所述第一电极涂覆材料由欠锂状态变为预设的富锂状态时,则停止对所述第一电极板和所述第二电极板供电;并停止对所述第一腔室内供气;

排出所述第二腔室中所述富锂溶液,并排出所述第一腔室中的所述待提锂溶液;

将所述待提锂溶液按第三预设量注入所述第二腔室,并将所述富锂溶液按第四预设量注入所述第一腔室;

对所述第一电极板和所述第二电极板供电;以使所述第二电极涂覆材料嵌入所述待提锂溶液中的锂离子,并使第一次脱嵌过程中嵌入所述第一电极涂覆材料中的锂离子脱出释放到所述富锂溶液中;

将气体注入到所述第二腔室内,并在所述第二腔室内形成气泡,利用气泡对所述第二腔室内的所述待提锂溶液进行扰动;

当所述第二电极涂覆材料由欠锂状态变为预设的富锂状态时,则排出所述第一腔室中所述富锂溶液,并排出所述第二腔室中的所述待提锂溶液;此时,所述第一电极涂覆材料由富锂状态转变为欠锂状态。

[0009] 进一步地,该方法还包括:若所述富锂溶液中锂离子浓度达到预期,则停止;若所述富锂溶液中锂离子浓度未达到预期,则继续重复上述过程,直至得到符合预期浓度的富锂溶液。

[0010] 进一步地,该方法还包括:注入到所述第一腔室或所述第二腔室内的气体均为惰性气体。

[0011] 进一步地,在排出所述第二腔室中所述富锂溶液,并排出所述第一腔室中的所述待提锂溶液后,该方法还包括:向所述第一腔室和/或所述第二腔室充入洗水,对所述第一腔室和/或所述第二腔室内残留的液体进行冲洗后排出。

[0012] 进一步地,该方法还包括:对注入到所述第一腔室或所述第二腔室内的气体进行加热。

[0013] 进一步地,该方法还包括:将气体对应注入到所述第一腔室或所述第二腔室的底部,使气泡由所述第一电极板或所述第二电极板的下方向上运动。

[0014] 进一步地,该方法还包括:

当所述第一腔室内为所述待提锂溶液,且所述第二腔室内为所述富锂溶液时,在将气体持续注入到所述第一腔室内的同时,将气体注入到所述第二腔室内,并在所述第二腔室内形成气泡,利用气泡对所述富锂溶液进行扰动;

当所述第一腔室内为所述富锂溶液,且所述第二腔室内为所述待提锂溶液时,在将气体持续注入到所述第二腔室内的同时,将气体注入到所述第一腔室内,并在所述第一腔室内形成气泡,利用气泡对所述富锂溶液进行扰动;

本发明还提供一种用于实现如上述中所述电化学脱嵌提锂方法的电化学脱嵌提锂系统,包括:

电化学提锂用脱嵌槽,用于进行电化学脱嵌提锂;

待提锂溶液注排液装置,用于将待提锂溶液按第一预设量注入所述第一腔室或按第三预设量注入所述第二腔室内;以及排出所述第一腔室中的所述待提锂溶液;

富锂溶液注排液装置,用于将富锂溶液按第二预设量注入所述第二腔室内或按第四预设量注入所述第一腔室内;以及排出所述第二腔室中所述富锂溶液;

电极板供电装置,用于对所述第一电极板和所述第二电极板供电;当所述第一腔室内为待提锂溶液,所述第二腔室内为富锂溶液时,所述第一电极板接阴极,所述第二电极板接阳极;反之,则切换为所述第一电极板接阳极,所述第二电极板接阴极;

注气装置,用于将气体注入到所述第一腔室或所述第二腔室内,并在所述第一腔室或所述第二腔室内的所述待提锂溶液中形成气泡,利用气泡对所述待提锂溶液进行扰动。

[0015] 进一步地,还包括:

气体加热装置,用于对注入到所述第一腔室或所述第二腔室内的气体进行加热。

[0016] 进一步地,所述注气装置的出气端分别连通设置于所述电化学提锂用脱嵌槽底部的第一腔进液孔和第二腔进液孔;以此将气体对应注入到所述第一腔室或所述第二腔室的底部。

[0017] 进一步地,所述注气装置,还用于将气体注入到所述第一腔室或所述第二腔室内,并在所述第一腔室或所述第二腔室内的所述富锂溶液中形成气泡,利用气泡对所述富锂溶液进行扰动。

[0018] 进一步地,所述注气装置包括空压泵和连通于该空压泵进气端的惰性气体储罐;所述空压泵的出气端分别连通所述第一腔进液孔和所述第二腔进液孔。

[0019] 进一步地,还包括:

洗水注入装置,用于向所述第一腔室和/或所述第二腔室充入洗水。

[0020] 本发明与现有技术相比具有如下优点:

1、本发明采用注气产生气泡,并对所述待提锂溶液进行不间断地扰动的设计,可使分布在所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料表面附近的待提锂溶液被浓差

极化的问题得到有效改善,使所述待提锂溶液中的锂离子更加顺畅快速充分的嵌入所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料,进而提高了电化学提锂用脱嵌槽的工作电流密度,增加了电化学提锂用脱嵌槽的单位产能,提高了提锂效率。

[0021] 2、本发明采用利用气泡对所述富锂溶液进行不间断地扰动的设计,可用以提高所述富锂溶液的对流速度;进而使嵌于所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料内的锂离子更加快速彻底地脱嵌,并与所述第一腔室或所述第二腔室内的其他位置的所述富锂溶液充分融合,缩短了提锂的时长,提高了提锂效率。

[0022] 3、本发明采用注入惰性气体的设计,因为惰性气体的特性使其即不会与所述待提锂溶液或所述富锂溶液中的各种物质发生氧化反应,又不会与所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料产生氧化反应,同时将溶液中溶解氧快速吹脱出来,从而保证所述第一电极板、所述第二电极板的使用寿命。

[0023] 4、本发明采用对惰性气体加热的设计,可以使所述待提锂溶液或所述富锂溶液的温度升高,以提高溶液内锂离子的活度;同时使所述待提锂溶液内的锂离子的电化学反应条件更加优化,提高嵌入效率;也使阳极的锂离子能够更快速的脱嵌到所述富锂溶液中;又由于热的惰性气体其分子向上运动速度更快,因此对于所述富锂溶液或所述待提锂溶液的冲击、扰动或搅拌会更加充分。

[0024] 5、本发明采用将气体对应注入到所述第一腔室和所述第二腔室的底部的设计,使单位时间内更多的处于所述第一腔室或所述第二腔室内其他位置的新鲜的待提锂溶液随着气泡上升快速地分布到第一电极板或第二电极板表面;还使得所述富锂溶液对流传质速度也得到有效提高,有利于嵌于所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料内的锂离子更加快速地脱离;从而进一步缩短了提锂的时长,提高了提锂效率。

附图说明

[0025] 以下结合附图及实施例对本发明作进一步说明。

[0026] 图1、实施例中所述电化学脱嵌提锂方法的步骤框图;

图2、实施例中第一种所述电化学脱嵌提锂系统的结构示意图(管路连接示意图);

图3、实施例中所述电化学提锂用脱嵌槽的结构示意图(装配图);

图4、实施例中第二种所述电化学脱嵌提锂系统的结构示意图(管路连接示意图);

图5、实施例中所述电化学脱嵌提锂系统的结构示意图(第一脱嵌步骤时的管路连接状态);

图6、实施例中所述电化学脱嵌提锂系统的结构示意图(第二脱嵌步骤时的管路连接状态)。

[0027] 附图标记说明:

电化学提锂用脱嵌槽1、第一腔室2、第二腔室3、第一电极板4、第二电极板5、气体加热装置6、空压泵7、惰性气体储罐8、第一腔进液孔9、第二腔进液孔10、待提锂盐溶液池11、富锂溶液池12、端板101、第一腔排液孔102、第二腔排液孔103、第一脱嵌槽框体104、第二脱嵌槽框体105、阴离子膜106、第一进液口107、进液通道108、第一出液口109、出液通道110、第二进液口111、第二出液口112、待提锂溶液供液泵13、富锂溶液供液泵14、第一液路二位三通阀15、第二液路二位三通阀16、第三液路二位三通阀17、第四液路二位三通阀18、

主气管19、支气管20、第一单向气阀21、第二单向气阀22。

实施方式

[0028] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。此外,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0030] 参见图1所示,本实施例中提供一种电化学脱嵌提锂方法,该方法包括:提供电化学提锂用脱嵌槽;

第一脱嵌步骤:

步骤S1、利用待提锂溶液注排液装置将待提锂溶液按第一预设量注入所述电化学提锂用脱嵌槽的第一腔室内,并利用富锂溶液注排液装置将富锂溶液按第二预设量注入所述电化学提锂用脱嵌槽的第二腔室内;

步骤S2、通过电极板供电装置对所述第一腔室内的第一电极板和所述第二腔室内的第二电极板供电;此时,所述第一电极板接低电平,成为阴极,所述第二电极板接高电平,成为阳极,以使所述第一电极板上的处于欠锂状态的第一电极涂覆材料嵌入所述待提锂溶液中的锂离子;并使之之前已嵌入所述第二电极板上的第二电极涂覆材料中的锂离子脱出释放到所述富锂溶液中;

步骤S3、利用注气装置将气体持续注入到所述第一腔室内,并在所述第一腔室内形成气泡,利用持续形成的气泡对所述第一腔室内沿所述第一电极涂覆材料表面分布的所述待提锂溶液进行不间断地扰动;以提高所述待提锂溶液的对流速度,同时减小扩散层厚度;进而提高所述第一腔室内其他位置的所述待提锂溶液中的锂离子向所述第一电极涂覆材料表面传质的效率;

步骤S4、当所述第一电极涂覆材料由欠锂状态变为预设的富锂状态时,则停止对所述第一电极板和所述第二电极板供电;并停止对所述第一腔室内供气;

步骤S5、利用所述富锂溶液注排液装置排出所述第二腔室中富集后的所述富锂溶液,并利用所述待提锂溶液注排液装置排出所述第一腔室中反应后的所述待提锂溶液;此时,所述第二电极涂覆材料由富锂状态转变为欠锂状态;

步骤S6、利用清洗装置对所述第一腔室和/或所述第二腔室进行清洗;

第二脱嵌步骤:

步骤S7、利用所述待提锂溶液注排液装置将所述待提锂溶液按第三预设量注入所

述第二腔室,并利用所述富锂溶液注排液装置将所述富锂溶液按第四预设量注入所述第一腔室;

步骤S8、通过电极板供电装置对所述第一电极板和所述第二电极板供电;此时,所述第一电极板接高电平,变为阳极,所述第二电极板接低电平,变为阴极,以使处于欠锂状态的所述第二电极涂覆材料嵌入所述待提锂溶液中的锂离子,并使第一脱嵌步骤中嵌入所述第一电极涂覆材料中的锂离子脱出释放到所述富锂溶液中;

步骤S9、利用注气装置将气体持续注入到所述第二腔室内,并在所述第二腔室内形成气泡,利用持续形成的气泡对所述第二腔室内沿所述第二电极涂覆材料表面分布的所述待提锂溶液进行不间断地扰动;以提高所述待提锂溶液的对流速度,同时减小扩散层厚度;进而提高所述第二腔室内其他位置的所述待提锂溶液中的锂离子向所述第二电极涂覆材料表面传质的效率;

步骤S10、当所述第二电极涂覆材料由欠锂状态变为预设的富锂状态时,则利用所述富锂溶液注排液装置排出所述第一腔室中富集后的所述富锂溶液,并利用所述待提锂溶液注排液装置排出所述第二腔室中反应后的所述待提锂溶液;此时,所述第一电极涂覆材料由富锂状态转变为欠锂状态。

[0031] 在更优的实施方式中,在步骤S10之后还可以增加步骤S11:检测步骤S10得到的所述富锂溶液中的锂离子浓度,若达到预设值,则停止脱嵌工艺;若所述富锂溶液中的锂离子浓度未达到预设值,则继续执行上述步骤S1~步骤S5的过程,且检测步骤S5结束时得到的富锂溶液中的锂离子浓度,若达到预设值,则停止脱嵌工艺;若所述富锂溶液中的锂离子浓度仍然未达到预设值,则继续执行上述步骤S6~步骤S10。用户可根据需要,重复执行步骤S11预设次数,或直至得到符合预期浓度的富锂溶液。

[0032] 上述中步骤S1、步骤S2、步骤S3的前后顺序可任意调整,也可以是三者同步进行,并不会影响本发明电化学脱嵌提锂方法的效果;同理,上述中步骤S7、步骤S8、步骤S9的前后顺序可任意调整,也可以是三者同步进行,并不会影响本发明电化学脱嵌提锂方法的效果。

[0033] 本实施例中所述待提锂溶液指的是需要从中分离提取出锂离子的溶液,比如盐湖卤水或其他含锂溶液等,其中所述盐湖卤水又分为浓卤水和稀卤水,顾名思义,浓卤水是指含锂离子浓度高的卤水,稀卤水是指含锂离子浓度低的卤水,可按实际提取需要设定标准浓度加以区分;本实施例旨在提出一种适用于各种不同浓度的含锂溶液的电化学脱嵌提锂方法,即使是含锂离子浓度很低的稀卤水也能通过本方法实现有效快速的提锂;本实施例中所述富锂溶液指的是支持电解液的溶液,其中的“富”指的是富集锂的过程,不单单是指该溶液中原本就具有较多的锂。所述富锂溶液在富集锂的过程中,锂离子的比例会处于增多的状态,而所述富锂溶液的初始状态可以存在不同比例的锂离子,也可以不存在锂离子,此处由具体实施时的需求而定。

[0034] 需要说明的是,第一预设量和第二预设量均是基于所述电化学提锂用脱嵌槽容积的大小来确定的,且该过程是发生在所述第一腔室和所述第二腔室换液时第一次注液,在具体实施时,所述待提锂溶液注排液装置可以是对所述第一腔室不断供给所述待提锂溶液,同时所述待提锂溶液不断流出,以构成循环的状态,具体的,所述待提锂溶液注排液装置从外接的待提锂溶液池中向所述第一腔室不断注入所述待提锂溶液,所述第一腔室中的

液位不断升高,到达所述第一腔室上部的第一出水口之后,自动从所述第一出水口流出,回到所述待提锂溶液池中,从而实现循环,保证所述待提锂溶液在所述第一腔室中具有流动性。同理,所述富锂溶液注排液装置使所述富锂溶液在所述第二腔室中循环也可以参照上述具体实施方式,此处不再赘述。当然,下述提到的第三预设量和第四预设量均与上述情形相似,可以互相参照实施。

[0035] 本实施例中利用所述清洗装置对所述第一腔室和第二腔室进行清洗或单独对所述第一腔室进行清洗;由于在第一脱嵌步骤中所述第一腔室原本盛放的是待提锂溶液,其中含有较多的杂质,此时仅对原本盛放待提锂溶液的腔室(此步骤中指所述第一腔室)进行清洗即可,这样可以降低清洗的成本。当然也可以是对所述第一腔室和所述第二腔室分别清洗,本实施例中所述清洗装置其本身的功能和结构属于现有技术,此处不再赘述。

[0036] 本实施例中所述第一电极涂覆材料和所述第二电极涂覆材料主要是磷酸铁锂、锰酸锂或其他锂离子电池正极材料等。在提锂过程中,以待提锂溶液一侧的所述第一电极板接为阴极为例,所述第一电极涂覆材料(以磷酸铁锂为例)由于在制成所述第一电极板前进行过脱锂处理,其为处于预设的欠锂状态磷酸铁锂离子筛,所述第一电极涂覆着呈欠锂态的磷酸铁锂离子筛材料中的铁为正三价,当待提锂溶液中的锂离子嵌入磷酸铁的晶格中,正三价铁被还原成正二价铁,形成磷酸铁锂,从而实现将待提锂溶液中的锂嵌入到所述第一电极涂覆材料中,使该第一电极涂覆材料处于富锂状态。综上,在初始状态下的所述第一电极涂覆材料为欠锂态材料(预设的欠锂状态磷酸铁锂离子筛),所述第二电极涂覆材料为富锂态材料(磷酸铁锂、锰酸锂或其他锂离子电池正极材料等),而在进行第二脱嵌步骤后,所述第一电极涂覆材料转换为富锂态材料,相应的所述第二电极涂覆材料转换为欠锂态材料;以上所述第一电极涂覆材料和所述第二电极涂覆材料的材料、规格以及反应转换过程均属于现有技术,此处不再赘述。

[0037] 而后,将所述第一电极涂覆材料接触的溶液更换为富锂溶液,同时将该第一电极板接为阳极,此时,所述第一电极涂覆材料磷酸铁锂中的铁为正二价,正二价的铁被氧化,变成正三价铁,形成磷酸铁锂离子筛结构。具体地,所述第一电极涂覆材料中的锂离子脱出进入富锂溶液中,随着反应的进行,该所述第一电极板涂覆材料逐渐进入欠锂状态,富锂溶液中锂离子浓度逐渐增加。以此循环更换溶液以及所述第一电极板上施加电压的方向,实现待提锂溶液中锂的分离提取。需要说明的是,本实施例中,锂离子的嵌入和脱出的进程是同时进行的。

[0038] 在所述第一电极板或所述第二电极板通电时,沿所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料表面上分布的所述待提锂溶液在阴极作用下通过发生还原反应将锂离子嵌入到电极涂覆材料中;当该还原反应的速度受到浓差极化问题制约时,就会使扩散在所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料表面的锂离子得不到及时的补充,使此处的锂离子浓度降低,导致极限工作电流密度降低;而采用注气产生气泡,并对所述待提锂溶液进行不间断地扰动的设计,可使分布在所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料周围的待提锂溶液被浓差极化的问题得到有效改善,即所述第一电极板或所述第二电极板表面附近的锂离子浓度变高,所消耗掉的锂离子得到了有效快速的传质补充,以确保扩散在所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料表面上的所述待提锂溶液的含锂离子浓度与处于所述第一腔室或所述第二腔室内其他位置的含锂离子浓度趋于一致,使所述待提

锂溶液中的锂离子更加顺畅快速充分的嵌入所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料,进而提高了电化学提锂用脱嵌槽的极限工作电流密度,提高了电化学提锂用脱嵌槽的单位产能,提高了提锂效率。

[0039] 上述中所述的浓差极化问题是指反应粒子(离子、分子)向电极表面附近液层迁移这个液相传质步骤所引起的电极极化现象。举例说明,如锌离子从氯化锌溶液中阴极还原过程,未通电时,锌离子在整个溶液中的浓度是一样的。通电后阴极表面的锌离子发生还原反应,从电极上得到电子而还原为锌原子。这样就消耗了阴极附近溶液中的锌离子,在溶液本体和阴极附近的液层之间形成浓度差。如果锌离子从溶液主体向电极表面的扩散(液相传质)不能及时补充被消耗掉的锌离子数量,那么即使电化学反应的步骤($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$)跟不上电子运动速度,但由于电极表面附近锌离子浓度减少而使电化学反应速度降低在阴极上,仍然会有电子的积累,使电极变负。由于这类极化现象时必然伴随着电极附近液层中反应离子浓度的降低及浓度差的形成,这时的电极电位相当于同一电极浸入比主体溶液浓度小的稀溶液的平衡电位,比在主体溶液中的平衡电位要负一些。这类极化归结为浓度差引起的,称之为浓差极化或浓度极化。

[0040] 反应粒子液相传质的步骤是整个电极反应过程一个重要的环节,因为液相中的反应粒子需要通过液相传质向电极表面不断地输送,而电极反应产物又需通过液相传质过程离开电极表面,只有这样,才能保证电极反应过程连续地进行下去,这也决定着整个电极反应过程的动力学的特征;结合到本实施例中来看,特别是当待提锂溶液为稀卤水或者是含锂离子浓度低的溶液时,该种浓差极化问题就显得尤为突出。

[0041] 反应粒子液相传质的三个方式为:电迁移、对流、扩散,对于待提锂溶液侧,不同锂浓度的待提锂溶液在确定的外部施加条件下,电迁移量和离子的淌度、电场强度锂离子浓度成正比,因此提高电迁移量不易;所述对流是指一部分溶液与另一部分溶液的相对流动,又分为自然对流和强制对流;由于溶液中各部分之间存在密度差和温度差而引起的对流叫自然对流;强制对流是用外部搅拌溶液引起的,如通入压缩气体或机械搅拌方式;抑或采用超声波方式搅拌。所述扩散是指当溶液中存在某一反应粒子的浓度差,即在不同区域内某反应粒子的浓度不同时,该反应粒子将自发地从浓度高的区域向浓度低的区域移动。

[0042] 结合上述概念,具体分析所述第一腔室在第一脱嵌步骤时,其内部的锂离子传质过程:

从锂离子在所述第一腔室内传质的作用区域来看,我们把所述第一电极板的表面及其附近的液层大致划分为双电层、扩散层区和对流层区;例如当所述待提锂溶液为饱和的盐湖卤水时,其双电层通常很薄,可以忽略;其扩散层区这个区域的主要传质方式是电迁移和扩散,该层一般情况下厚度为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 厘米。从宏观来看,非常接近所述第一电极板的表面,根据流体力学可知,如此靠近所述第一电极板表面的扩散层区,该扩散层区内液体的对流速度会很小,越靠近所述第一电极板表面,其对流的速度越小;因此在扩散层区内所产生的对流传质的作用很小,这使得在该扩散层区内待提锂溶液的传质方式主要以扩散为主;在这个扩散层区以外的区域,其传质方式以对流传质为主,即为对流层区;位于对流层区内的锂离子浓度与第一腔室其他位置的待提锂溶液的浓度相同,也就是说在对流层区内的待提锂溶液的传质方式主要为对流;但是有效的搅拌可以减小扩散层的厚度。

[0043] 从上述分析可知,当对所述第一电极板施加负电压时,在所述第一腔室内三种传

质方式可能同时存在,但在某一区域或某一条件下,起主要作用的传质方式往往只是其中一种或两种,如果所述第一电极板在通电时消耗了锂离子,则被消耗的锂离子应该由所述第一腔室内其他位置的待提锂溶液传输过来才能得到补充;由于待提锂溶液中还含有大量其他电解质粒子,因此,向所述第一电极板表面传输锂粒子的过程将主要由对流和扩散两个传质形式连续串联完成;而要想得到待提锂溶液沿所述第一电极板表面稳态的扩散传质过程,只有使锂离子能通过其他传质方式及时得到补充,才可实现。因为在待提锂溶液中对流作用一直存在,在远离所述第一电极板表面处的所述第一腔室内,其对流速度 $>$ 扩散速度,所以施加一定强度的对流作用是实现锂离子沿所述第一电极板表面稳态扩散的必要条件。由此可见,通过对于所述第一腔室内待提锂溶液的多层次的不间断地均匀扰动,即可使所述待提锂溶液的对流速度远远大于扩散速度,为扩散层区源源不断提供新鲜的待提锂溶液,促使更多锂离子参与反应,即提高了反应的极限电流密度。

[0044] 本实施例中所述电化学脱嵌提锂方法,还包括:

在步骤S3中当所述第一腔室内为所述待提锂溶液,且所述第二腔室内为所述富锂溶液时,在利用注气装置将气体持续注入到所述第一腔室内的同时,利用注气装置将气体同步持续注入到所述第二腔室内,并在所述第二腔室内形成气泡,利用持续形成的气泡对沿所述第二电极涂覆材料扩散的所述富锂溶液进行不间断地扰动;以提高所述富锂溶液的对流速度;进而提高脱出所述第二电极涂覆材料表面的锂离子向所述第二腔室内其他位置的所述富锂溶液传质的效率。

[0045] 在步骤S9中当所述第一腔室内为所述富锂溶液,且所述第二腔室内为所述待提锂溶液时,在利用注气装置将气体持续注入到所述第二腔室内的同时,利用注气装置将气体同步持续注入到所述第一腔室内,并在所述第一腔室内形成气泡,利用持续形成的气泡对沿所述第一电极涂覆材料扩散的所述富锂溶液进行不间断地扰动;以提高所述富锂溶液的对流速度;进而提高脱出所述第一电极涂覆材料表面的锂离子向所述第一腔室内其他位置的所述富锂溶液传质的效率。

[0046] 本实施例采用利用气泡对所述富锂溶液进行不间断地扰动的设计,可用以提高所述富锂溶液的对流速度;进而使嵌于所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料内的锂离子更加快速地脱出,提高了提锂效率。

[0047] 本实施例中所述电化学脱嵌提锂方法,还包括:利用所述注气装置持续注入到所述第一腔室和所述第二腔室内的气体均为惰性气体,本实施例中惰性气体优选为氮气,也可以是其他惰性气体;通入氮气不会与水中物质产生反应,同时它通过改变了水中溶解氧的分压将水中的溶解氧吹脱出来,减少了工作液体中溶解氧对电极涂覆脱嵌材料寿命影响。本实施例采用注入惰性气体的设计,因为惰性气体的特性是在一般条件下不容易得到或失去电子而形成化学键,所表现出化学性质很不活泼,不仅很难与其它元素化合,而且自身也是以单原子分子的形式存在,原子之间仅存在着微弱的范德华力;因此,在所述第一腔室或所述第二腔室内注入惰性气体,即不会与所述待提锂溶液或所述富锂溶液中的各种物质发生氧化反应,又不会与所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料产生氧化反应,从而保证所述第一电极板、所述第二电极板的使用寿命。而如果注入的只是普通的空气,那么空气中的氧元素进入所述待提锂溶液或所述富锂溶液中,氧元素就会与所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料发生氧化反应,从而影响其使用寿命。

[0048] 本实施例中所述电化学脱嵌提锂方法,还包括:利用气体加热装置对注入到所述第一腔室和所述第二腔室内的惰性气体进行持续的加热,使其具有一定温度。

[0049] 本实施例采用对惰性气体加热的设计,可以通过气体温度均匀的对所述富锂溶液或所述待提锂溶液加热,均匀分散的热气泡与液体接触,进行热传导,使所述待提锂溶液或所述富锂溶液的温度升高,以提高溶液内锂离子的活度;同时,被加热后的气泡会提升所述第一腔室和所述第二腔室内途径区域内的所述富锂溶液或所述待提锂溶液的温度,这会使该区域内的所述富锂溶液或所述待提锂溶液与该区域外的所述富锂溶液或所述待提锂溶液之间形成温度差,由上述分析可知,该温度差也可引起对流的产生,这就更进一步提高了所述富锂溶液或所述待提锂溶液中锂离子的液相传质效率;使所述待提锂溶液内的锂离子的电化学反应条件更加优化,提高嵌入效率;同时也使阳极的锂离子能够更快速的脱嵌到所述富锂溶液中;另外,由于热的惰性气体其分子向上运动速度更快,因此对于所述富锂溶液或所述待提锂溶液的冲击、扰动或搅拌会更加充分。

[0050] 本实施例中所述电化学脱嵌提锂方法,还包括:利用所述注气装置持续将加热后的惰性气体对应注入到所述第一腔室和/或所述第二腔室的底部,且注入的位置对应于所述第一电极板和所述第二电极板的下方,并在所述第一电极板和所述第二电极板的下方形成持续不断上升的气泡,使气泡由所述第一电极板或所述第二电极板的下方向上运动,不断上升的气泡可对位于所述第一电极板、第二电极板表面的溶液充分扰动。

[0051] 本实施例采用将气体对应注入到所述第一腔室和所述第二腔室的底部的设计,在其底部施以一定压力的气体,从而形成不断上升的气泡,使单位时间内更多的处于所述第一腔室或所述第二腔室内其他位置的新鲜的待提锂溶液随着气泡上升快速地分布到第一电极板或第二电极板表面,气泡会从所述第一电极板或所述第二电极板下端沿其两侧表面向上运动,这就更加有针对性的对位于对流层区内的待提锂溶液进行充分的扰动、搅拌,进一步加快了对流传质速度,使所述第一电极板或所述第二电极板表面的扩散层区内的锂离子得到更加快速充分的补充,使单位时间内更多的处于所述第一腔室或所述第二腔室内其他位置的新鲜的待提锂溶液得以快速的进入到扩散层区;另外,当所述第一腔室或所述第二腔室内为富锂溶液时,气泡从所述第一电极板或所述第二电极板下端沿其两侧表面向上运动,这进一步加快所述富锂溶液的对流传质速度;使嵌于所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料内的锂离子能够随气泡的扰动上升过程更加快速地脱离所述第一电极涂覆材料或所述第二电极涂覆材料,提高了提锂效率。

[0052] 参见图2、图3、图4、图5、图6所示,本实施例还提供一种电化学脱嵌提锂系统,用于实现如上述中所述电化学脱嵌提锂方法,上述方法中所公开的技术内容不再重复描述,上述方法中公开的内容也属于本电化学脱嵌提锂系统公开的内容。其中,图5、图6中黑色箭头表示为液体流动方向,透明箭头表示为气体流动方向,图5中虚线表示本系统在进行上述中第一脱嵌步骤时未连通的液管;图6中虚线表示本系统在进行上述中第二脱嵌步骤时未连通的液管;

所述电化学脱嵌提锂系统包括:电化学提锂用脱嵌槽1,用于进行电化学脱嵌提锂;

所述待提锂溶液注排液装置,用于将待提锂溶液按第一预设量注入所述第一腔室2或按第三预设量注入所述第二腔室3内;以及排出所述第一腔室中反应后的所述待提锂溶

液；

所述富锂溶液注排液装置，用于将富锂溶液按第二预设量注入所述第二腔室内或按第四预设量注入所述第一腔室内；以及排出所述第二腔室中富集后的所述富锂溶液；

所述电极板供电装置（属现有技术，图中未显示）通过电线分别与设置于所述第一腔室内的所述第一电极板4引出接线端（属现有技术，图中未显示）和设置于所述第二腔室内的所述第二电极板5引出接线端（属现有技术，图中未显示）电连接，用于对所述第一电极板和所述第二电极板供电；当所述第一腔室内为待提锂溶液，所述第二腔室内为富锂溶液时，所述第一电极板接阴极，所述第二电极板接阳极；反之，当所述第一腔室内为富锂溶液，所述第二腔室内为待提锂溶液时，则切换为所述第一电极板接阳极，所述第二电极板接阴极。

[0053] 所述注气装置，用于将气体持续注入到所述第一腔室或所述第二腔室内，并在所述第一腔室或所述第二腔室内的所述待提锂溶液中形成气泡，利用气泡对所述待提锂溶液进行不间断地扰动；

所述清洗装置，用于对所述第一腔室或所述第二腔室进行清洗；

本实施例中所述注气装置，还用于将气体持续注入到所述第一腔室或所述第二腔室内，并在所述第一腔室或所述第二腔室内的所述富锂溶液中形成气泡，利用气泡对所述富锂溶液进行不间断地扰动。另外，当第一腔室或第二腔室内为待提锂液，反应后，为了减少目标富锂溶液的杂质成分，以便下一个反应过程作为通入富锂溶液的腔室用，就需对上一次待提锂液排除后留有残液的腔室清洗，而在清洗过程中注气同样起到对洗水增加扰动的作用，使残液成分快速进入洗水中，缩短了清洗时间，减少洗水用量，腔室内残液也更少。

[0054] 本实施例中所述电化学脱嵌提锂系统，还包括：

所述气体加热装置6，用于对注入到所述第一腔室和所述第二腔室内的惰性气体进行持续的加热，使其具有一定温度。

[0055] 本实施例中所述注气装置包括空压泵7和连通于该空压泵进气端的惰性气体储罐8；所述空压泵的出气端通过气管分别连通设置于所述电化学提锂用脱嵌槽底部的第一腔进液孔9和第二腔进液孔10，以此将气体对应注入到所述第一腔室或所述第二腔室的底部。本实施例中所述注气装置注入所述第一腔室、所述第二腔室的惰性气体会随液体循环流动排出到对应连通的待提锂盐溶液池11或富锂溶液池12。

[0056] 参见图3所示，本实施例中所述电化学提锂用脱嵌槽包括两个位于两端的端板101和位于中间的至少一个脱嵌槽单元，两所述端板与所述脱嵌槽单元通过压力挤压成一体，保持各腔室不漏液，至少有一个所述端板上设置至少两个所述第一腔进液孔9、至少两个第一腔排液孔102、至少两个所述第二腔进液孔10和至少两个第二腔排液孔103，其中，所述第一腔进液孔和所述第二腔进液孔设置于所述端板下端，所述第一腔排液孔102和所述第二腔排液孔103设置于所述端板上端；所述脱嵌槽单元由第一脱嵌槽框体104和第二脱嵌槽框体105相向安装放置而成，所述第一脱嵌槽框体与所述第二脱嵌槽框体结构相同，且所述的第一脱嵌槽框体与所述第二脱嵌槽框体之间压置有阴离子膜106，所述第一脱嵌槽框体内设所述第一腔室，所述第二脱嵌槽框体内设所述第二腔室，所述第一脱嵌槽框体下端设有第一进液口107，该第一进液口通过进液通道108与所述第一腔室连通，所述第一脱嵌槽框体上端设有第一出液口109，该第一出液口通过出液通道110与所述第一腔室连通；所述第

二脱嵌槽框体下端设有第二进液口111,该第二进液口通过进液通道与所述第二腔室连通,所述第二脱嵌槽框体上端设有第二出液口112,该第二进液口通过出液通道与所述第二腔室连通;所述第一进液口与所述第一腔进液孔连通,所述第二进液口与所述第二腔进液孔连通,所述第一出液口与所述第一腔排液孔连通,所述第二出液口与所述第二腔排液孔连通;所述第一腔室内嵌装有所述第一电极板,所述第二腔室内嵌装有所述第二电极板;上述内容均属于现有技术,可参考授权公告号为CN212426149U的实用新型专利,此处不再赘述。

[0057] 优选地,本实施例中所述第一电极板两侧均紧贴设有布水网(属现有技术,图中未显示),所述第二电极板两侧也均紧贴设有布水网,该布水网可对进入所述第一腔室内或所述第二腔室内的待提锂溶液或富锂溶液进行均匀布水、混水,该部分内容属于现有技术,可参考授权公告号为CN214694319U的实用新型专利,此处不再赘述。

[0058] 参见图2所示,本实施例中所述待提锂溶液注排液装置包括待提锂溶液供液泵13和与该待提锂溶液供液泵进液端连通的所述待提锂溶液池;本实施例中所述富锂溶液注排液装置包括富锂溶液供液泵14和与该富锂溶液供液泵进液端连通的所述富锂溶液池;所述待提锂溶液供液泵出液端分别连通其中一个所述第一腔进液孔和其中一个所述第二腔进液孔,所述富锂溶液供液泵出液端分别连通其中另一个所述第一腔进液孔和其中另一个所述第二腔进液孔;其中一个所述第一腔排液孔连通所述待提锂溶液池,另一个所述第一腔排液孔连通所述富锂溶液池;其中一个所述第二腔排液孔连通所述富锂溶液池,另一个所述第二腔排液孔连通所述待提锂溶液池。本实施例中在所述待提锂溶液供液泵出液端通过液管连通第一液路二位三通阀15的进液端;所述第一液路二位三通阀的两个出液端分别通过液管与其中一个所述第一腔进液孔、其中一个所述第二腔进液孔连通,用于控制和切换向所述第一腔室或所述第二腔室内输送待提锂溶液;同样的,在所述富锂溶液供液泵出液端通过液管连通第二液路二位三通阀16的进液端;所述第二液路二位三通阀的两个出液端分别通过液管与另一个所述第一腔进液孔、另一个所述第二腔进液孔连通,用于控制和切换向所述第一腔室或所述第二腔室内输送富锂溶液;

参见图2所示,在本实施例中,其中一个所述第一腔排液孔、其中一个所述第二腔排液孔分别通过液管与第三液路二位三通阀17的两个进液端连通,该第三液路二位三通阀的出液端连通所述待提锂溶液池;同样的,另一个所述第一腔排液孔、另一个所述第二腔排液孔分别通过液管与第四液路二位三通阀18的两个进液端连通,该第四液路二位三通阀的出液端连通所述富锂溶液池。

[0059] 参见图2所示,本实施例中所述空压泵的出气端通过气管分别连通设置于所述电化学提锂用脱嵌槽底部的所述第一腔进液孔和所述第二腔进液孔;以此将气体对应注入到所述第一腔室或所述第二腔室的底部。具体地说,所述空压泵的出气端通过主气管19连接两个支气管20,两所述支气管分别连接有第一单向气阀21和第二单向气阀22,其中所述第一单向气阀的出气端通过所述支气管连通于所述待提锂溶液供液泵与所述第一液路二位三通阀之间的液管上,并在此实现液气混合,所述第一液路二位三通阀用于控制输送到所述第一腔室或所述第二腔室底部的含有惰性气体的待提锂溶液的流量;同理,所述第二单向气阀的出气端也通过所述支气管连通于所述富锂溶液供液泵与所述第二液路二位三通阀之间的液管上,并在此实现液气混合,所述第二液路二位三通阀用于控制输送到所述第一腔室或所述第二腔室底部的含有惰性气体的富锂溶液的流量;当然,也可以控制所述第

一单向气阀和所述第二单向气阀同时打开,用以将所述惰性气体同步输送到所述第一腔室和所述第二腔室内。本实施例中所述气体加热装置可采用管道式气体加热器,该气体加热装置可连通在所述惰性气体储罐与所述空压泵之间的气管上;本实施例中所述清洗装置(属现有技术,图中未显示)、所述气体加热装置、所述电化学提锂用脱嵌槽和所述电极板供电装置,它们本身的结构和功能均属于本领域的现有技术,此处不再赘述。

[0060] 参见图4所示,本实施例中所述注气装置包括但不限于上述这一种结构,也可以是例如:所述注气装置包括两个所述空压泵,两个所述空压泵均连通于一个所述惰性气体储罐;两个所述空压泵的出气端均通过气管分别连接所述第一单向气阀和所述第二单向气阀,所述第一单向气阀的出气端通过气管连通于所述待提锂溶液供液泵与所述第一液路二位三通阀之间的液管上;同理,所述第二单向气阀的出气端通过气管连通于所述富锂溶液供液泵与所述第二液路二位三通阀之间的液管上;相应的还包括两个所述气体加热装置,分别连通在所述惰性气体储罐与两个所述空压泵之间的气管上;由此可见,实现向所述第一腔室、所述第二腔室分别或同时注气的装置可以有很多种,此处不再一一列举。

[0061] 本实施例中所述电化学脱嵌提锂系统的工作原理如下:

参见图5所示,当进行第一脱嵌步骤时,将所述第一液路二位三通阀切换至连通所述第一腔进液孔的液管上,此时连接所述第二腔进液孔的液管处于未接通状态;再将所述第二液路二位三通阀切换至连通所述第二腔进液孔的液管上,此时连接所述第一腔进液孔的液管处于未接通状态;将所述第三液路二位三通阀切换至连通所述第一腔排液孔的液管上,此时连接所述第二腔排液孔的液管处于未接通状态;再将所述第四液路二位三通阀切换至连通所述第二腔排液孔的液管上,此时连接所述第一腔排液孔的液管处于未接通状态;开启所述电极板供电装置正向供电,使所述第一电极板为阴极,所述第二电极板为阳极;开启所述待提锂溶液供液泵、所述富锂溶液供液泵、所述空压泵和所述气体加热装置,待提锂溶液被所述待提锂溶液供液泵从所述待提锂溶液池中泵送至所述第一腔室内,并经由所述第一腔排液孔排出到所述待提锂溶液池内,形成待提锂溶液循环供液,富锂溶液被所述富锂溶液供液泵从所述富锂溶液池中泵送至所述第二腔室内,并经由所述第二腔排液孔排出到所述富锂溶液池内,形成富锂溶液循环供液;同步开启所述第一单向气阀,将所述惰性气体储罐内的惰性气体注入连通所述第一腔进液孔的液管内,可选择性的同步开启所述第二单向气阀,将所述惰性气体储罐内的惰性气体注入连通所述第二腔进液孔的液管内;充分反应一段时间后,关闭所述电极板供电装置、所述待提锂溶液供液泵、所述富锂溶液供液泵、所述第一单向气阀和所述第二单向气阀,停止注气;所述第一腔室中的待提锂溶液回流到所述待提锂溶液池内,所述第二腔室中的富锂溶液回流到所述富锂溶液池内。

[0062] 参见图6所示,当进行第二脱嵌步骤时,将所述第一液路二位三通阀切换至连通所述第二腔进液孔的液管上,此时连接所述第一腔进液孔的液管处于未接通状态;再将所述第二液路二位三通阀切换至连通所述第一腔进液孔的液管上,此时连接所述第二腔进液孔的液管处于未接通状态;将所述第三液路二位三通阀切换至连通所述第二腔排液孔的液管上,此时连接所述第一腔排液孔的液管处于未接通状态;再将所述第四液路二位三通阀切换至连通所述第一腔排液孔的液管上,此时连接所述第二腔排液孔的液管处于未接通状态;开启所述电极板供电装置反向供电,使所述第一电极板为阳极,所述第二电极板为阴极;开启所述待提锂溶液供液泵、所述富锂溶液供液泵,待提锂溶液被所述待提锂溶液供液

泵从所述待提锂溶液池中泵送至所述第二腔室内,并经由所述第二腔排液孔排出到所述待提锂溶液池内,形成待提锂溶液循环供液,富锂溶液被所述富锂溶液供液泵从所述富锂溶液池中泵送至所述第一腔室内,并经由所述第一腔排液孔排出到所述富锂溶液池内,形成富锂溶液循环供液;同步开启所述第二单向气阀,将所述惰性气体储罐内的惰性气体注入连通所述第二腔进液孔的液管内,可选择性的同步开启所述第一单向气阀,将所述惰性气体储罐内的惰性气体注入连通所述第一腔进液孔的液管内;充分反应一段时间后,关闭所述电极板供电装置、所述待提锂溶液供液泵、所述富锂溶液供液泵、所述第一单向气阀和所述第二单向气阀,停止注气;所述第二腔室中的待提锂溶液回流到所述待提锂溶液池内,所述第一腔室中的富锂溶液回流到所述富锂溶液池内;重复循环上述过程,直至得到符合预期浓度的富锂溶液。

[0063] 现通过具体实验以说明气泡不间断地扰动待提锂溶液可有效提高平均工作电流密度,进而改善浓差极化的问题。

[0064] 选用厚度1毫米规格纯钛板,截取 $20\text{cm} \times 17\text{cm}$ 大小,共8张,按照8:1:1重量比将 LiFePO_4 、乙炔黑和PVDF混合均匀,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)有机溶剂研磨调成浆状物,涂覆到钛板一面上,8张钛板的涂覆质量密度相同,然后分别置于真空干燥箱中,抽真空,升温到 110°C 烘干12小时,冷却后得到制成的涂覆磷酸铁锂复合膜(第二电极涂覆材料)的电极板(第二电极板)。

[0065] 以上述涂覆磷酸铁锂复合膜的电极板4张为阳极,再分别对应配以泡沫镍为阴极,置于1L浓度为 20g/L 的 NaCl 溶液中,在涂覆磷酸铁锂的电极板和泡沫镍两端施加小于 1.0V 电压12小时,保持各电极处理电压相同,将涂覆到电极板上的磷酸铁锂中的锂脱出制成磷酸铁锂离子筛复合膜(第一电极涂覆材料)电极板(第一电极板)。

[0066] 以制备好的涂覆磷酸铁锂复合膜的电极板为第二电极板接阳极,以制备好的磷酸铁锂离子筛复合膜电极板为第一电极板接阴极,保持有涂覆材料的一面相对,第一电极板和第二电极板分别对应放入脱嵌槽中的第一腔室和第二腔室中,其中,第一腔室、第二腔室的大小 $24 \times 18 \times 0.8$ 厘米(高度 $\times$ 宽度 $\times$ 厚度),在第一电极板和第二电极板的有复合膜的一面分别贴合设置布水网,第一腔室和第二腔室采用阴离子膜隔开;按以上述方法分别配对制作4个脱嵌槽,编号分别为1#~4#,在4个脱嵌槽的第一腔室的底部均连通有支气管,其中1#、3#不断通入氮气,支气管上设有调节气阀,用以调节气体使其不至把溶液溢出到脱嵌槽外,保持气量一致;2#、4#不通气体。试验条件下的第一电极板放入 LiCl 溶液(待提锂溶液),且其中含 90g/L 的 NaCl ,第二电极板放入为 10g/L 的 NaCl 支持电解液(未富集锂离子前的富锂溶液)。待提锂溶液供液泵和富锂溶液供液泵分别把待提取锂溶液和富锂溶液分别提供给第一腔室和第二腔室,保持待提锂溶液浓度不变。分别实验,进行提锂对比。

[0067] 第二电极板之间与第一电极板之间施加正向电压,电源供电模式为恒流转恒压模式。布水网规格相同,恒流段初始施加电流、反应截止电流、待提锂溶液的成分、流速等条件,反应过程中两个电极板的平均电流密度等如表1所示。

[0068] 实验例1

脱嵌槽 编号	第一腔室 Li ⁺ 浓度 (克/升)	腔室液体流 速 mL/min	通气状 态	恒流段初始 施加电流(A)	提锂反应结 束条件	反应过程中 第一电极板 平均工作电 流 密 度 (A/m ²)
1#	0.5	450	是	450mA	100mA	15.91
2#	0.5	450	否	450mA	100mA	13.24
3#	0.2	450	是	450mA	100mA	10.25
4#	0.2	450	否	450mA	100mA	8.06

[0069] 表1:实验环境温度20℃,湿度60%

由上述实验例1数据可知,在待提锂溶液中Li⁺浓度相同的条件下,腔室通气的脱嵌槽比腔室未通气的脱嵌槽其反应过程的平均工作电流密度明显大。

[0070] 实验例2

经过上述反应后,将原涂覆磷酸铁锂复合膜(此刻变成了磷酸铁离子筛复合膜)的第二电极板(欠锂状态),和原涂覆有磷酸铁锂离子筛复合膜(此刻变成了磷酸铁锂复合膜)的第一电极板(富锂状态)冲洗后,使原涂覆磷酸铁锂复合膜的第二电极板改接负极,放于第一腔室;原涂覆有磷酸铁锂离子筛复合膜的第一电极板改接正极,放于第二腔室,注意保持各电极对应的脱嵌槽号不要变化,再次施加电源。此时,第二电极板所在第一腔室内的溶液为待提锂溶液,第一电极板所在第二腔室内的溶液为富锂溶液。需要注意的是,本实验过程是在模拟第一脱嵌步骤后,将第一电极板和第二电极板互换腔室位置,而通入第一腔室内的液体始终是待提锂溶液,实验数据的整个测试过程只针对脱嵌槽的第一腔室进行,这样做的目的是保证实验过程始终在同一反应环境条件下,确保实验数据真实有效。在实际提锂生产工艺中的脱嵌槽往往采用由很多脱嵌槽单元组合而成,因此,将大量的第一电极板和第二电极板调换腔室显然是费时费力,故一般采用的是如上述实施例所述电化学脱嵌提锂方法的过程,即:不换各第一电极板和第二电极板的位置,只互换各第一腔室和第二腔室内通入的溶液(互换待提锂溶液和富锂溶液)以及第一电极和第二电极板所接的电极极性;而上述实施例所述电化学脱嵌提锂系统既可以实现对第一电极板和第二电极板互换位置以及其所接的电极极性,而不互换通入各第一腔室和第二腔室的溶液,也可以实现不互换第一电极板和第二电极板的位置,只互换其所接的电极极性和通入第一腔室和第二腔室的溶液;因此,基于本实验例实验过程中这种改变与上述中电化学脱嵌提锂方法并没有实质上区别。

[0071] 把实验例1中各支气管加长并盘成圆圈状放入温度为40℃的水中(模拟给气体加热过程),通入氮气,各支气管上设有调节气阀,在气源(惰性气体储罐)侧,保持阀门调节位置同实验例1位置。其他条件不变,恒流段初始施加电流、反应截止电流、待提锂溶液的成

分、流速等条件,反应过程中两个电极板的平均电流密度等如表2所示。

[0072]

脱嵌槽 编号	第一腔室 Li ⁺ 浓度 (克/升)	腔室液体流 速 mL/min	通气状 态	恒流段初始 施加电流(A)	提锂反应结 束条件	反应过程中 第二电极板 平均工作电 流 密 度 (A/m ²)
1#	0.5	450	是	450mA	100mA	17.56
2#	0.5	450	否	450mA	100mA	13.43
3#	0.2	450	是	450mA	100mA	11.65
4#	0.2	450	否	450mA	100mA	7.82

[0073] 表2:实验环境温度20℃,湿度60%

进一步的,由上述实验例2数据可知,在待提锂溶液Li⁺浓度相同条件下,向所述1#、3#脱嵌槽第一腔室内的待提锂溶液通入加温氮气(惰性气体),1#、3#脱嵌槽其平均工作电流密度又比实验例1中通入无加温气体有明显提高;而本次同样没有通入氮气的2#、4#脱嵌槽分别相对实验例1中的2#、4#脱嵌槽其平均工作电流密度几乎没有变化。可见通过对充入的惰性气体加温,提锂效率显著提高。

[0074] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本实施例的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本实施例进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本实施例各实施例技术方案的范围。

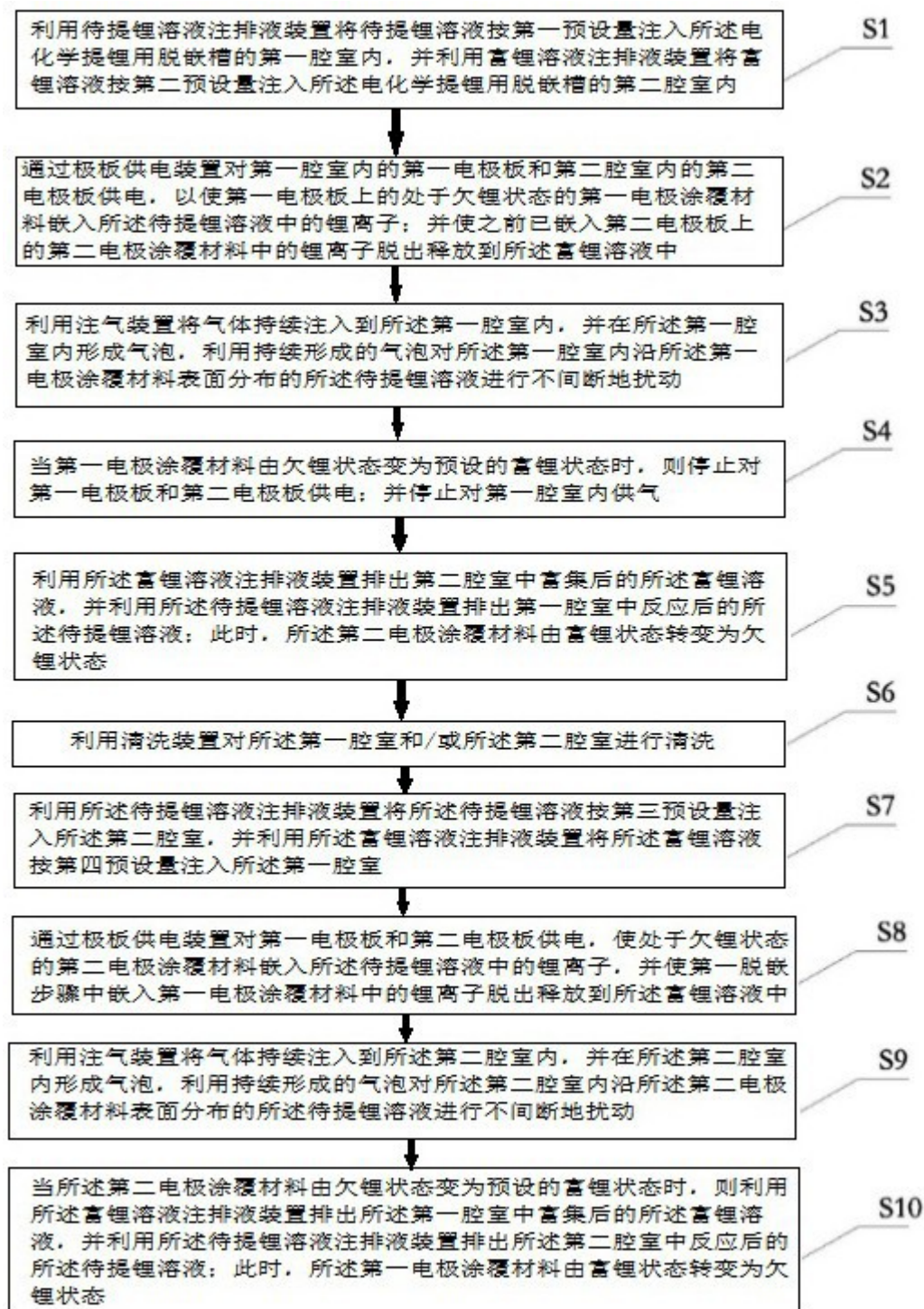


图 1

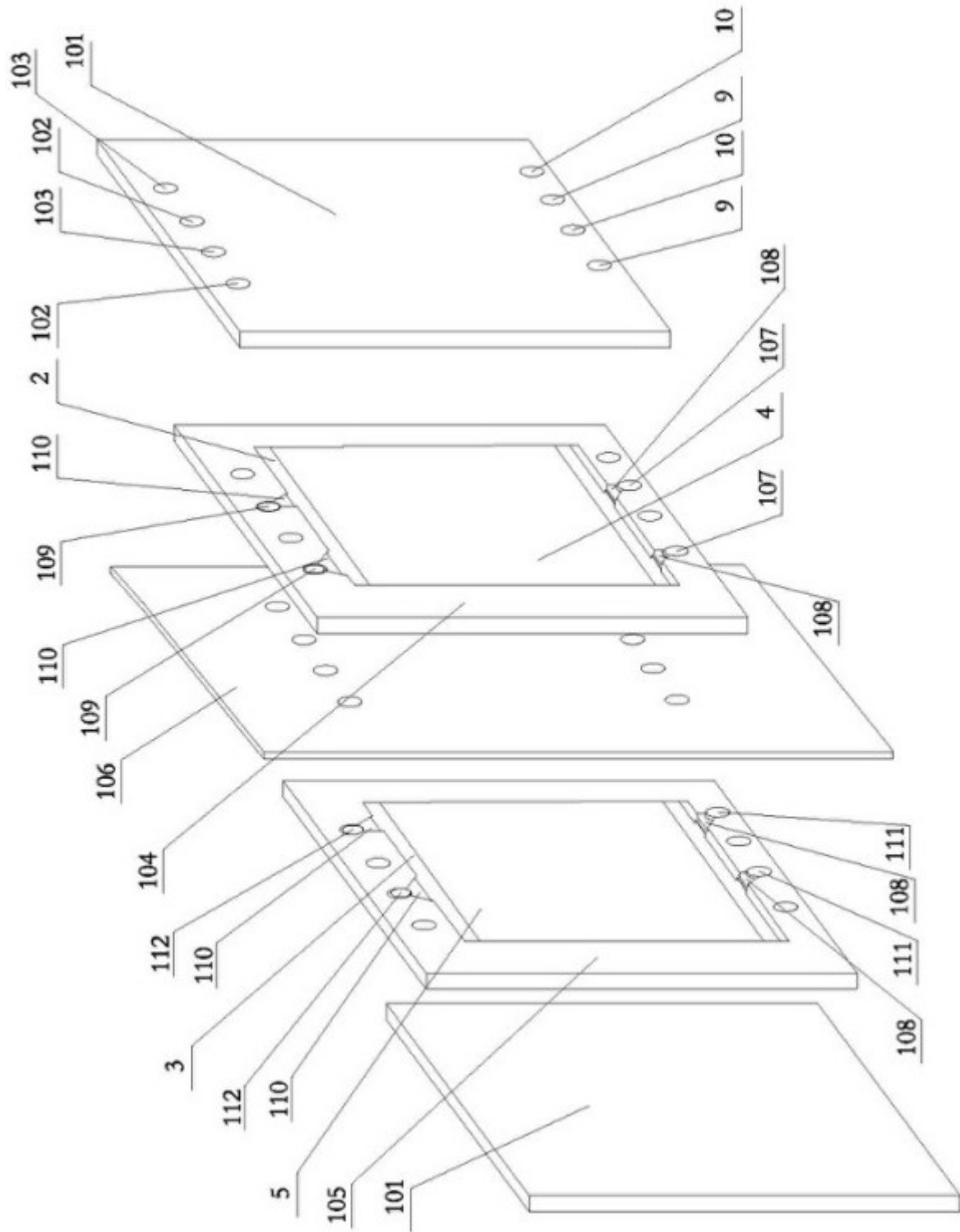


图 3

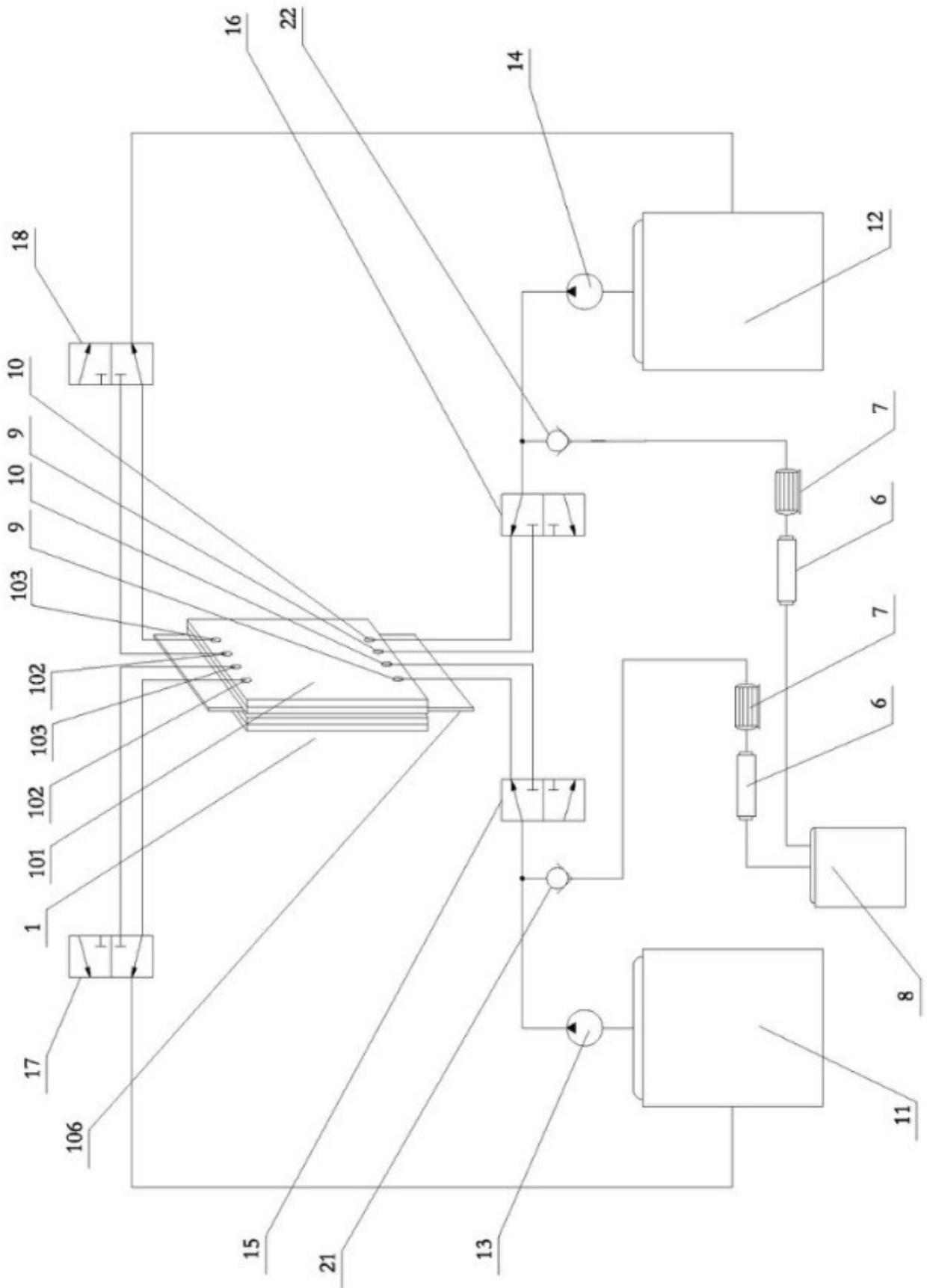


图 4

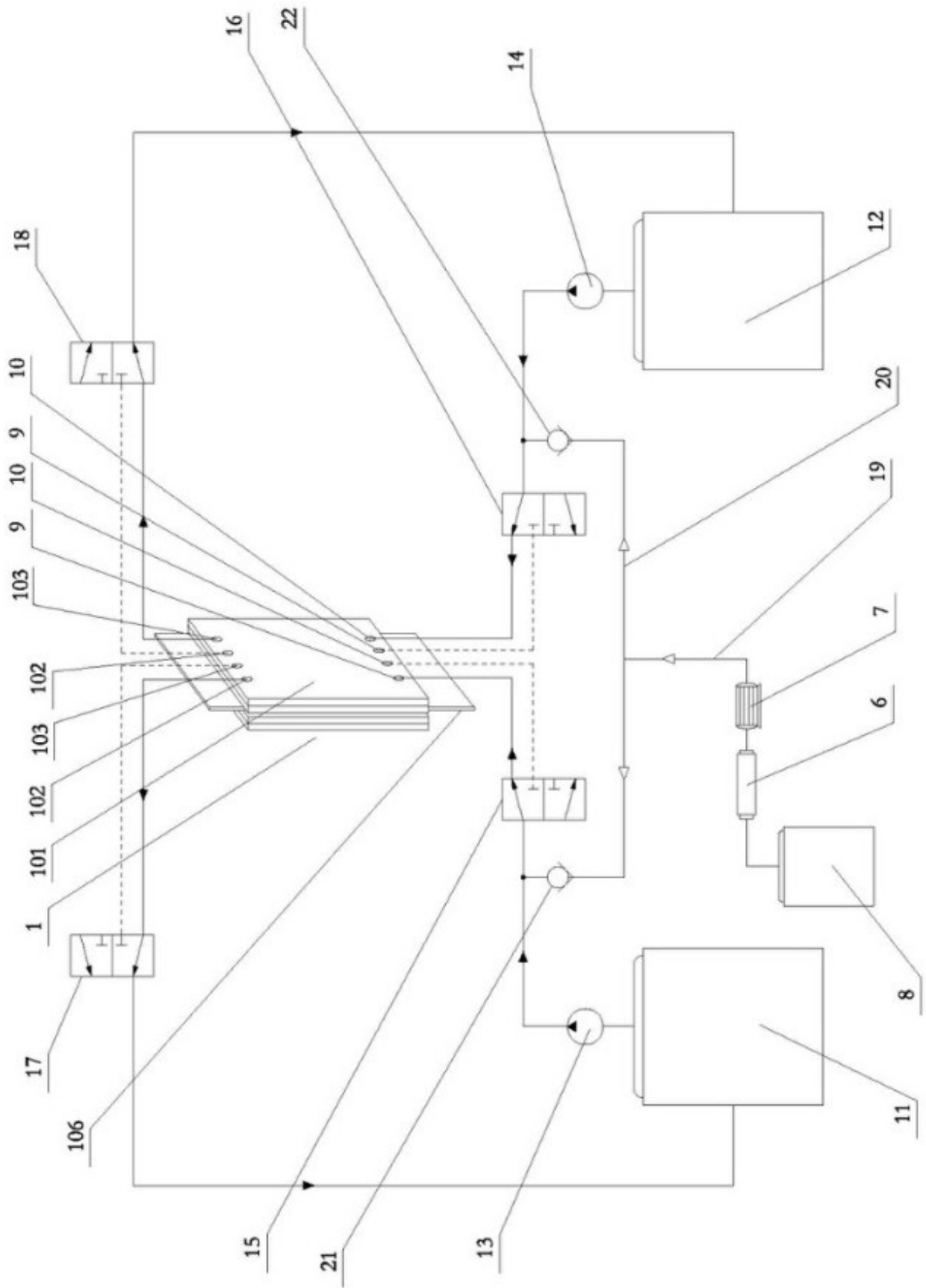


图 5

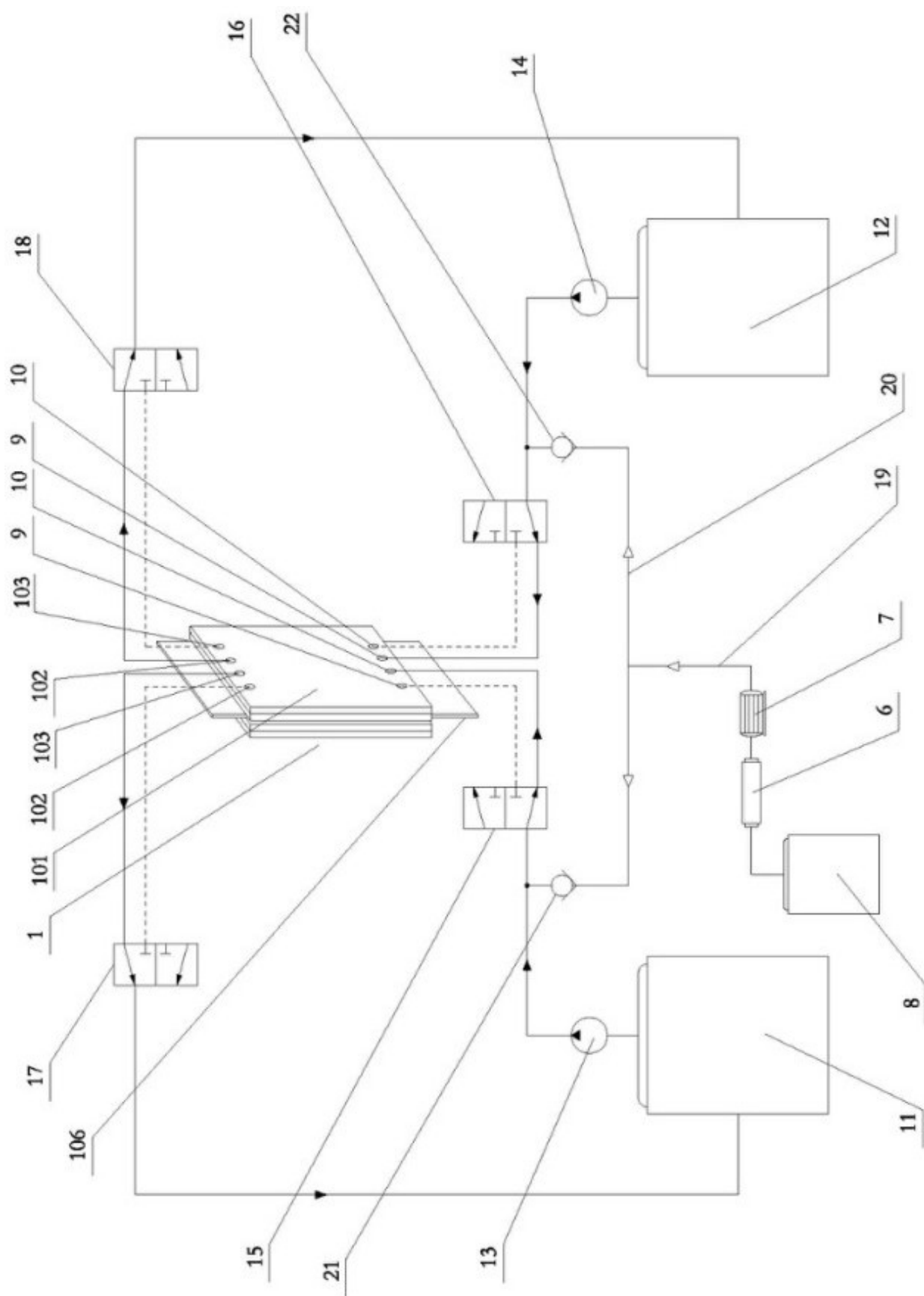


图 6