



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106975468 B

(45)授权公告日 2019.08.27

(21)申请号 201710261631.2

C08B 15/00(2006.01)

(22)申请日 2017.04.20

H01M 10/54(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106975468 A

(56)对比文件

CN 101767804 A,2010.07.07,

CN 102154563 A,2011.08.17,

CN 101058066 A,2007.10.24,

张金才等.“卤水提锂的萃取体系概述”.《盐湖研究》.2005,第13卷(第1期),第43页.

(43)申请公布日 2017.07.25

(73)专利权人 江门市长优实业有限公司

地址 529060 广东省江门市江海区礼乐街道礼东二路73号

审查员 施露

(72)发明人 李征征 赵世贞 陈荣宇 王强
田吉平

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 江侧燕

(51)Int.Cl.

B01J 20/26(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种回收锂离子电池中锂金属的纤维素材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种用于回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料及其制备方法,所述纤维素材料通过以下步骤制备得到:(1)将纤维素和甲醇钠加入到无水乙醇中,混合均匀,得到混合物A;(2)将3,5-二甲酯基苯甲酸加入到混合物A中,并在冰浴中搅拌反应2-4小时,过滤,得到化合物B;(3)将所述化合物B和直链酮加入溶剂中,再加入催化剂,在20-40℃的温度条件下,搅拌反应4-6h,过滤,得到所述纤维素材料;本发明的纤维素材料含有大量的羟基,具有较好的亲水性,以及多孔和比表面积大、选择性高、无毒、无害等特点。

1. 一种回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料,其特征在于,所述纤维素材料通过以下按重量份计的原料制成:

纤维素 2-3份,

3,5-二甲酯基苯甲酸 2.3-2.5份,

无水乙醇 60-65份,

甲醇钠 0.1-0.3份,

直链酮 0.8-1份,

溶剂 85-90份,

催化剂 0.1-0.2份;

其中,所述直链酮为丙酮、丁酮或戊酮;所述溶剂为四氢呋喃;所述催化剂为叔丁基锂。

2. 根据权利要求1所述的回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将纤维素和甲醇钠加入到无水乙醇中,混合均匀,得到混合物A;

(2) 将3,5-二甲酯基苯甲酸加入到混合物A中,并在冰浴中搅拌反应2-4小时,过滤,得到化合物B;

(3) 将所述化合物B和直链酮加入溶剂中,再加入催化剂,在20-40℃的温度条件下,搅拌反应4-6h,过滤,得到所述的纤维素材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)的搅拌速度为100-150rpm。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)的搅拌速度为100-150rpm。

5. 根据权利要求1所述的纤维素材料的应用,其特征在于,所述改性纤维素用于回收锂离子电池中的锂金属。

6. 根据权利要求1所述的纤维素材料回收锂离子电池中的锂金属的方法,其特征在于,包括以下步骤:将所述纤维素材料加入到含锂溶液中,调节pH至8-12,在40-80℃下,搅拌90-120min,搅拌速度为140-160rpm。

7. 根据权利要求6所述的纤维素材料回收锂离子电池中的锂金属的方法,其特征在于,所述含锂溶液是锂离子电池经过粉碎、浸出后,加入沉淀剂沉淀回收重金属,然后通过碳酸盐沉淀出碳酸锂,过滤后得到的滤液。

一种回收锂离子电池中锂金属的纤维素材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于处理废旧电池技术领域,尤其涉及用于回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料及其制备方法。

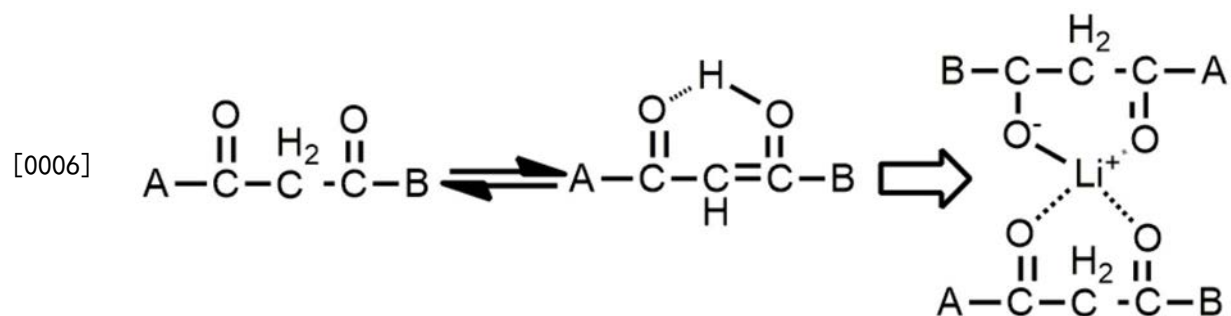
背景技术

[0002] 锂离子电池中含有镍钴锰,以及锂等有价金属,目前市场上锂价格较昂贵。近年来,由于锂电产业的快速发展,出现了大量的废旧锂电池,但是这些电池并没有成为锂的新来源。目前,少数几家企业对废旧锂电池进行回收处理,主要是通过粉碎、浸出后,通过湿法回收,其中湿法回收大致分为酸溶,除杂,萃取等几个步骤,通过加入沉淀剂回收回收镍钴铜等有价金属,然后加入碳酸盐沉淀得到碳酸锂,过滤后的滤液中仍含有一定量的锂。但是,由于滤液中的锂浓度较低,无法沉淀。若使用天然气作为能源进行蒸发浓缩-沉淀提取锂则将导致生产成本过高,因而企业考虑到经济效益都会放弃继续提取回收锂。

[0003] 盐湖中的锂和废水中的锂虽然浓度上都较低,但是含有的杂质却不一样,盐湖中的锂杂质多,包括镁、钙、硼等,主要的杂质是镁;而废水中杂质主要是钠。由于锂钠同属主族元素,化学性质相近,增加分离的难度。

[0004] 关于回收锂的研究,除了工业中的蒸发浓缩-沉淀提锂法,还有离子筛吸附剂,萃取法等。

[0005] 在萃取体系中 β -二酮类螯合剂是最常用的萃取剂之一,其萃取锂时具有高选择性,尤其是钠中提锂方面的研究较多,其中以氟代 β -二酮提取效果最佳。 β -二酮是酮类中较特殊的一种,在 β -二酮中存在酮式和烯醇式的互变异构平衡。萃取时 Li^+ 以 sp^3 杂化轨道与 β -二酮的羟基或羰基结合,形成具有一定共价化学键的较稳定的螯合结构。 β -二酮类的异构平衡以及其与 Li^+ 形成的螯合剂如下所示:



[0007] 虽然 β -二酮类螯合剂对 Li^+ 具有较高的分配系数,萃取效果较好,但是它们都具有水溶性高,萃取剂难分离的缺点,而且 β -二酮类萃取剂价格较为昂贵,随水相流失的部分难以回收,导致成本增加以及二次环境污染。同时,这些有机试剂对人体还具有一定的毒性。

发明内容

[0008] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的是提供一种用于回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料及其制备方法。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料,通过以下按重量份计的原料制成:纤维素2-3份,3,5-二甲酯基苯甲酸2.3-2.5份,无水乙醇60-65份,甲醇钠0.1-0.3份,直链酮0.8-1份,溶剂85-90份,催化剂0.1-0.2份。

[0011] 优选地,所述直链酮为丙酮、丁酮或戊酮。

[0012] 优选地,所述溶剂为四氢呋喃(THF)。

[0013] 优选地,所述催化剂为叔丁基锂。

[0014] 上述回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 将纤维素和甲醇钠加入到无水乙醇中,混合均匀,得到混合物A;

[0016] (2) 将3,5-二甲酯基苯甲酸加入到混合物A中,并在冰浴中搅拌反应2-4小时,过滤,得到化合物B;

[0017] (3) 将所述化合物B和直链酮加入溶剂中,再加入催化剂,在20-40℃的温度条件下,搅拌反应4-6h,过滤,得到所述纤维素材料。

[0018] 优选地,所述步骤(2)的搅拌速度为100-150rpm。

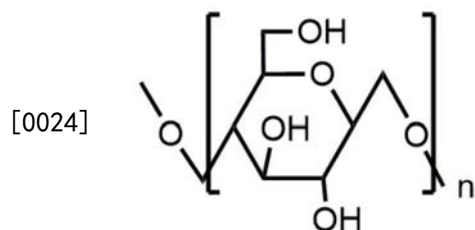
[0019] 优选地,所述步骤(3)的搅拌速度为100-150rpm。

[0020] 上述的纤维素材料可用于回收锂离子电池中的锂金属,也可以用于回收自然资源中的锂金属。

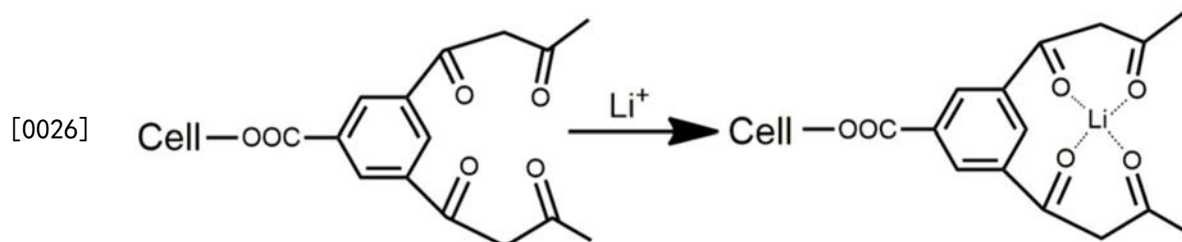
[0021] 上述纤维素材料回收锂离子电池中的锂金属的方法,包括以下步骤:将所述纤维素材料加入到含锂溶液中,调节pH至8-12,在40-80℃下,搅拌90-120min,搅拌速度为140-160rpm。

[0022] 优选地,所述含锂溶液是锂离子电池经过粉碎、浸出后,加入沉淀剂沉淀回收重金属,然后通过碳酸盐沉淀出碳酸锂,过滤后得到的滤液。

[0023] 本发明是通过纤维素的大分子结构中的大量羟基的改性反应来完成,其中C6位的伯羟基特别活泼,其与强酸、酰卤等共存时,能够发生亲核取代反应,生成相对应的纤维素酯。此中,纤维素的结构如下所示:



[0025] 本发明在纤维素的C6位的羟基引入一个双二酮,该双二酮可以直接螯合一个锂,从而达到吸附锂的作用,如下所示:



[0027] 本发明的有益效果:

- [0028] (1) 本发明的纤维素材料对价金属具有高选择性,尤其是锂;
 [0029] (2) 本发明的纤维素材料不溶于水,而且无毒,无害;
 [0030] (3) 本发明的纤维素材料具有亲水性、多孔、比表面积大、吸附力强等特点;
 [0031] (4) 本发明的纤维素材料可再生重复使用;
 [0032] (5) 本发明的纤维素材料可以防止了 β 二酮的流失,降低生产成本。

具体实施方式

[0033] 实施例1

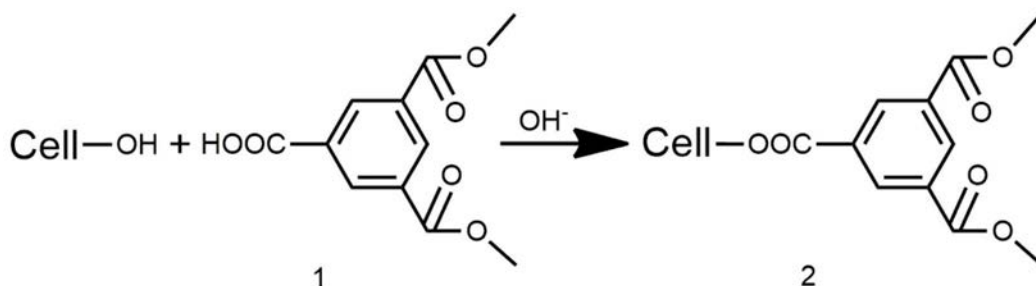
[0034] 一种回收锂离子电池中的锂金属的纤维素材料的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1) 将2g的纤维素和0.1g的甲醇钠加入到63g的无水乙醇中,混合均匀,得到混合物A;

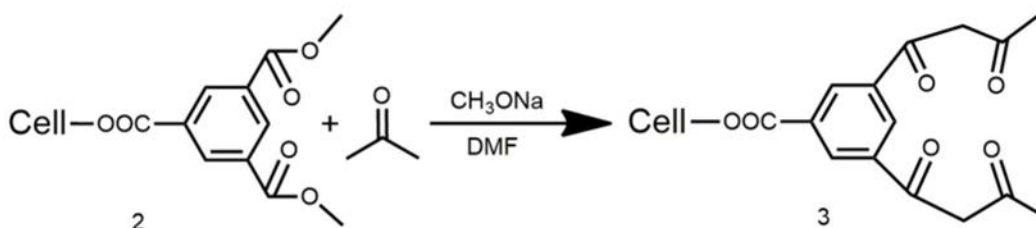
[0036] (2) 将2.38g的3,5-二甲酯基苯甲酸加入到混合物A中,并在冰浴中搅拌3小时,搅拌速度为100rpm,过滤,得到化合物B;

[0037] (2) 将所述化合物B和0.87g的丙酮加入到89g的THF中,再加入0.13g的叔丁基锂,在30℃的温度条件下,搅拌5h,搅拌速度为100rpm,过滤,得到所述纤维素材料;

[0038] 其中,生成所述纤维素材料的反应式如下所示:



[0039]



[0040] 实施例2

[0041] (1) 将3g的纤维素和0.2g的甲醇钠加入到65g的无水乙醇中,混合均匀,得到混合物A;

[0042] (2) 将2.38g的3,5-二甲酯基苯甲酸加入到混合物A中,并在冰浴中搅拌2-4小时,搅拌速度为100rpm,过滤,得到化合物B;

[0043] (2) 将所述化合物B和0.9g的丁酮加入89g的THF中,再加入0.13g的叔丁基锂,在30℃的温度条件下,搅拌5h,搅拌速度为100rpm,过滤,得到所述纤维素材料。

[0044] 实施例3

[0045] (1) 将2g的纤维素和0.2g的甲醇钠加入到65g的无水乙醇中,混合均匀,得到混合

物A;

[0046] (2) 将2.38g的3,5-二甲酯基苯甲酸加入到混合物A中,并在冰浴中搅拌2-4小时,搅拌速度为100rpm,过滤,得到化合物B;

[0047] (2) 将所述化合物B和1g的戊酮加入89g的THF中,再加入0.13g的叔丁基锂,在30℃的温度条件下,搅拌5h,搅拌速度为100rpm,过滤,得到所述纤维素材料;

[0048] 实验测试

[0049] 1. 静态吸附实验:

[0050] 实验例1

[0051] 取12份100mL的含锂溶液,其中锂浓度为0.076g/L,平均分成4组,分别加入1g的实施例1制备得到的改性纤维素,将pH调节为10,在60℃的温度条件下,第一组的搅拌时间为30min,第二组的搅拌时间为60min,第三组的搅拌时间为90min,第四组的搅拌时间为120min,搅拌速度为150rpm,然后测定溶液中锂离子的浓度,每组取所测数据(相对标准偏差小于3%)的平均值,结果如下表1所示。

[0052] 表1本发明的纤维素材料以不同的反应时间处理含锂溶液的结果

[0053]

序号	pH	T℃	时间 (min)	残留浓度 (g/L)
第 1 组	10	60	30	0.054
第 2 组			60	0.034
第 3 组			90	0.027
第 4 组			120	0.025

[0054] 实验例2

[0055] 取9份100mL的含锂溶液,其中锂浓度为0.076g/L,平均分成3组,分别加入1g的实施例1制备得到的改性纤维素,将pH调节为10,温度分别控制在40℃,60℃,80℃,搅拌时间为120min,搅拌速度为150rpm,然后测定溶液中锂离子的浓度,每组取所测数据(相对标准偏差小于3%)的平均值,结果如下表2所示。

[0056] 表2本发明的纤维素材料在不同温度下处理含锂溶液的结果

[0057]

序号	pH	T℃	时间 (min)	残留浓度 (g/L)
第 1 组	10	40	120	0.046
第 2 组		60		0.032
第 3 组		80		0.027

[0058] 实验例3

[0059] 取15份100mL的含锂溶液,其中锂浓度为0.076g/L,平均分成5组,分别加入1g实施

例1的制备得到的改性纤维素,将pH分别调节为4、6、8、10、12,温度控制在60℃,搅拌时间为120min,搅拌速度为150rpm,然后测定溶液中锂离子的浓度,每组取所测数据(相对标准偏差小于3%)的平均值,结果如下表3所示。

[0060] 表3本发明的纤维素材料在不同pH下处理含锂溶液的结果

[0061]

序号	pH	T℃	时间 (min)	残留浓度 (g/L)
第 1 组	4	60	120	0.074
第 2 组	6			0.061
第 3 组	8			0.054
第 4 组	10			0.030
第 5 组	12			0.027

[0062] 由上可知,在较低pH条件下,吸附剂几乎没有吸附到锂,随着pH升高,吸锂明显升高,说明烯醇式中羟基上氢酸性较强,因此碱性溶液能够促进酮式向烯醇式的转化,有利于锂被氧螯合,形成稳定的结构。另外温度的变化对锂的影响较大,40℃时,锂吸附较少,60℃之后吸附量趋于平衡。经计算,静态吸附量最高达51mg/g。

[0063] 2.动态吸附实验:

[0064] 选择内径为5mm的玻璃色谱柱,装入2g的吸附剂,将100mL锂浓度0.076g/L的溶液,流过填充柱。一定时间间隔监测流出液中锂离子浓度,直到流出液浓度与初始溶液浓度相同时,则认为吸附剂已达到最大饱和吸附。然后用0.1mol/L的HCl对锂离子进行洗脱,测定洗脱液中的锂离子的浓度,计算动态吸附过程中吸附剂对锂离子的最大吸附容量为46mg/g。

[0065] 3.改性纤维素再生性能实验

[0066] 在动态饱和吸附实验的基础上,以0.1mol/L的HCl为洗脱液进行吸附-解吸附循环,计算第三次循环后的最大吸附量。重复三次试验,取所测数据的平均值,并且相对标准偏差小于3%。最后计算吸附容量仍保持在30mg/g,说明吸附剂的再生性能较好。

[0067] 本发明合成了一种新型改性纤维素吸附剂,并对锂离子分别进行了静态、动态以及可再生吸附性能研究,结果证明该吸附剂对水溶液中锂具有较好吸附能力,并且具有较好的可再生性能。